N° 346

L'ANTIMOINE

AU POINT DE VUE

CHIMIQUE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le août 1884

PAR

Louis BELUGOU

Né à Montpellier

Ex-Interne des hôpitaux de Paris

Préparateur de chimie à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1884

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E DIACON (I. P.), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I.P) { *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.). ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

B. CAUVY (I. P.), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

N...

N...

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0076

A la Mémoire de mon Frère et de ma Sœur

A MON PÈRE. A MA MÈRE

Amour et reconnaissance !

A MES FRÈRES, A MA BELLE-SŒUR

A MON GRAND-PÈRE

L. BELUGOU.

A Monsieur DIACON

Directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

A MES MAITRES

de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

A MES AMIS

L. BELUGOU.

HISTORIQUE.

Tout est curieux et intéressant dans l'étude de l'antimoine, tout et surtout son histoire, dont on nous permettra de retracer ici les phases principales et de résumer le développement accidenté.

La découverte de l'antimoine remonte à une antiquité fort reculée. On est allé jusqu'à prétendre qu'Hippocrate en avait recommandé l'usage sous le nom de tétragone : on purgera la tête avec le tétragone (œuv. d'Hippocrate, trad. Littré, t. VII, p. 279). Tétragone consacrerait dans ce cas les quatre vertus principales de l'antimoine : sudorifique, vomitif, purgatif, cordial. Mais Mack, réfutant cette origine, qui n'est qu'un mauvais jeu de mots, explique fort bien que tétragone signifie fusain de la famille des Rhaminées (*Evonymus Europeus*), dont les fruits et les feuilles quadrangulaires sont effectivement purgatifs.

A la vérité, on n'a quelques notions certaines sur l'antimoine qu'à partir de Dioscoride, qui l'appelle *stimoni*, et indique le mot *stibi*, préféré par d'autres, d'où *stibium*, dernière dénomination restée jusque dans la nomenclature moderne, en dépit de l'expression antimoine qui date de la renaissance (Renandot, l'Antimoine triomphant).

Ignorants en chimie, et inhabiles à soumettre les produits naturels à des manipulations scientifiques, les anciens ne se sont servis, selon toute vraisemblance, que du sulfure d'antimoine natif, tel que le livre l'extraction minière. Dioscoride parle bien déjà d'un moyen de calcination, qui, tout imparfait qu'il était, devait donner une certaine quantité d'antimoine métallique. Mais c'est surtout son importance théra-

peutique que les Grecs et les Romains furent loin de soupçonner. Ils en réservèrent l'emploi à l'usage externe, et s'en servirent surtout comme dessiccatif et cosmétique. (Dioscoride, L. V. C. XCIX *de stibio*, id. Pline, Galien, etc.) *Vis principalis stibii,* écrivait Pline, *est circa oculos.*

Au moyen-âge, les alchimistes n'oublièrent pas l'antimoine dans les laborieux essais à la recherche de la pierre philosophale. C'est alors qu'apparurent le *régule d'antimoine* (antimoine métallique), *l'antimoine cru* (sulfure natif), *le safran des métaux* (oxysulfure), *l'antimoine diaphorétique, le vin antimonié* (macération par le vin blanc) qui servit de vomito-purgatif. Pour cette dernière préparation, on se servait surtout de vins du Rhin, dont la richesse en tartre est remarquable. On a fait remarquer, à ce propos, qu'un semblable mélange devait donner lieu à une certaine quantité d'émétique, employé ainsi dans la pratique médicale bien avant la découverte du précieux composé. C'est à partir de ce moment que l'antimoine pénétra dans la thérapeutique interne.

Le premier document positif qui révéla cette introduction se trouve dans l'œuvre de Paracelse (1493-1541), qui lui prête la vertu de renouveler les forces, et qui cite Avicenne comme en ayant fait le remède de l'épilepsie.

Les disciples de Paracelse répandirent partout sa doctrine et bientôt l'antimoine fut préconisé par Pierre Séverin en Danemark ; par Mattioli en Italie ; par Duchesne (*quercetanus*) en France, et surtout en Allemagne par Libavius et Angelo Sala.

Il est vrai qu'un certain nombre d'auteurs attribuent la priorité de cet emploi à Basile Valentin. Mais il convient de remarquer que la première édition de son livre fameux n'a eu lieu qu'en 1604. Il y a mieux, ce prétendu moine d'Erfurth n'a probablement jamais existé, et Spengel, dans son

histoire de la médecine, considère le Triumphwagen comme une production de Paracelse (Delioux de Savignac).

Quelle qu'en soit la paternité, cette apologie attira vivement l'attention des savants de l'époque. Le *currus triumphalis antimonii* est une œuvre bizarre et emphatique, mais qui, au milieu des plus curieuses originalités, signale déjà des applications que l'expérimentation moderne n'a fait que confirmer. Mais les antagonistes de l'antimoine prennent place en face de ses apologistes, l'accusent de contenir un poison redoutable (1), et alors commença une lutte homérique dont tout le XVI^me^ siècle et une partie du XVII^me^ a retenti, et dont un travail sur l'antimoine doit signaler les principaux incidents.

C'est en **1564** que Louis de Launay (de la Rochelle) fit paraître sur l'antimoine un livre qui déchaîna la lutte, et c'est en **1566** que la Faculté de Paris, intervenant, proscrivit l'antimoine comme un poison et sollicita un arrêt du Parlement qui, suivant Spengel, défendit d'une manière absolue l'usage de l'antimoine, et, suivant Tallier (Commentaires des doyens) n'en autorisa l'emploi qu'aux seuls médecins. Grévin fit en même temps paraître son discours contre l'antimoine.

Mais tout ce bruit ne fit que provoquer l'étude, et ces persécutions, comme toujours, qu'exciter l'engouement.

En **1620**, Cornachinus, de Pise, révéla la composition d'une poudre merveilleuse, aux cures retentissantes, *poudre de Dudley* (comte de Warwich). Elle contenait de la scammonée, de l'antimoine diaphorétique, de la crême de tartre, et fut désignée sous le nom de poudre Cornachine. Dans ce mélange, l'antimoine subissait une transformation partielle

(1) Ce poison qui a si vivement préoccupé les antagonistes de l'antimoine et qui a constitué le premier chef de l'accusation de la Faculté de Paris, pourrait bien être l'arsenic, qui s'allie plus ou moins au sulfure d'antimoine natif et dont les chimistes incomplets de l'époque ne devaient pas arriver à se débarrasser complètement.

en émétique. On s'avançait ainsi vers la découverte du tartre stibié. Bientôt après, en effet, en 1631, Adrien de Mynsich, dans son *Thesaurus et Armentarium medico-chimicun*, décrit pour la première fois la préparation de ce composé.

Cette acquisition, l'une des plus importantes de la pharmacopée, apparaît sous le nom de poudre émétique dans le livre de Renaudot : *l'Antimoine justifié et l'antimoine triomphant*, 1653. Comme contre-partie, parut le Rabat-Joie de l'antimoine, par Jacques Perreau, qui prétendit que des moines voulant se purger avec ce corps, furent tous empoisonnés, d'où le nom d'antimoine. L'antimoine devait encore subir bien d'autres attaques, et l'esprit mordant de Guy Patin dirigea contre lui et ses partisans ses traits les plus acérés et ses sarcasmes les plus méchants. A la place de ce dénigrement systématique d'un remède qu'il déclare lui-même n'avoir jamais expérimenté, à la place du martyrologe puéril de ce qu'il appelle spirituellement le tartre *stygié*, mieux eût valu que le célèbre Doyen indiquât les vices d'application qui pouvaient compromettre la valeur du médicament. Quelques guérisons éclatantes sauvèrent l'antimoine, notamment celle de Louis XIV, à qui Valot l'ordonna à Calais.

L'apaisement commença et, suivant l'expression de Tallier, l'œuvre calme de Guillaume Lamy (Dissertation sur l'antimoine, 1682) clot la discussion. Peu de temps après le chimiste Lemery, perfectionna l'étude pharmaceutique de l'antimoine et décrivit ses composés alors connus et leurs préparations. Alors les observations impartiales font place aux discussions orageuses et à l'esprit de parti. Les préparations antimoniales pénètrent dans la pratique régulière et leur emploi est scientifiquement réglé.

Le cri d'alarme de Broussais fut pour elles une nouvelle épreuve et le réformateur les engloba dans les prescriptions des médicaments supposés incendiaires. L'école moderne,

l'école de l'observation scientifique fit de l'antimoine l'objet des plus sérieuses études. Les travaux de l'école italienne, avec Ravori en tête, ceux de l'école française avec Trousseau, Laennec, Royer donnèrent à l'antimoine et à ses composés l'importance thérapeutique qu'ils ont de nos jours. Nous devons encore citer à ce point de vue les études de Mialhe, de Pécholier, etc.

Telle est, en résumé, l'histoire accidentée des antimoniaux.

DE L'ANTIMOINE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER.

ÉTAT NATUREL. — MÉTALLURGIE.

Antimoine natif. — Blanc d'étain possédant un éclat vif lorsqu'il est pur; fragile, peu dur ; sa pesanteur spécifique est 66,46. Il se présente en masses cristallisées à lames larges et développées, recouvertes quelquefois dans certaines parties d'un enduit pulvérulent jaunâtre d'oxyde d'antimoine et permettant d'en extraire un solide de clivage (Rhomboèdre obtus).

Au chalumeau, il fond au premier coup de feu avec des vapeurs blanches abondantes qui se déposent autour du globule.

Arséniure d'antimoine. — (*Antimoine arsénical.* — *Antimoine natif arsénifère*). — Gris d'acier passant au gris de fer, se présentant en croûtes épaisses à surface ondulée, cassure grenue, quelquefois un peu lamelleuse, mais ne pou-

vant amener à un solide de clivage, quelquefois compacte ; sa dureté est plus grande que celle de l'antimoine natif ; fusible au chalumeau avec odeur arsénicale, en donnant naissance à une fumée épaisse qui se dépose sous forme de poudre blanche. Il contient 45 p. 100 d'arsenic.

Antimoine oxydé. — Jaunâtre ou grisâtre, opaque, très fragile, cassure inégale, résineuse (d = 5,5).

Au chalumeau entièrement volatil. Dimorphe.

Octaèdre régulier [Senarmontite Sb^2O^3].

Prisme droit rhomboïdal [Valentinite Sb^2O^3].

Une troisième forme d'oxyde, la Cervantite Sb^3O^4, masses lamelleuses d'un blanc jaunâtre, infusible au chalumeau.

Jamésonite $3PbS + 2SbS^3$. — Ce sulfure double d'antimoine et de plomb est d'un gris métallique d'autant plus foncé que la proportion de sulfure d'antimoine est plus grande. Au chalumeau, fusible avec décrépitation en produisant des fumées antimoniales. Il se présente en fibres soyeuses ayant la forme de prismes allongés.

Antimoine sulfuré. — Stibine Sb^2S^3. — De tous les minerais d'antimoine, c'est le plus abondant et c'est surtout à lui que l'on s'adresse pour obtenir l'antimoine métallique.

On le rencontre dans les montagnes anciennes du centre de la France, où il constitue des filons dans le granit ou les terrains schisteux.

Il est gris de plomb ou d'acier avec teinte bleuâtre prononcée, possédant un éclat métallique, d'une dureté très faible, rayée par la chaux carbonatée, donnant une poussière gris-noirâtre, très tachante, sa pesanteur spécifique est 4,6,20. Il est très fusible, même à la flamme d'une bougie ;

grillé, il se volatise complètement avec des vapeurs blanches très abondantes.

La stibine se présente sous trois états.

1° *Stibine cristallisée.*— Forme primitive, le prisme rhomboïdal droit sous un angle de 91, offrant un clivage très-facile, permettant souvent de détacher des lames avec l'ongle. Les cristaux sont généralement allongés et cannelés donnant aux masses une forme cylindroïde, difficiles à déterminer par leurs faces peu nettes et ternies.

2° *Stibine fibreuse.*— Se présente en aiguilles déliées et accolées latéralement ou divergentes d'un centre, radiées, quelquefois se croisant en divers sens.

3° *Stibine en masses.*— D'un gris bleuâtre à cassure grenue.

MÉTALLURGIE.

L'antimoine, nous l'avons déjà dit, existe dans la nature principalement à l'état de sulfure ; aussi est-ce ce dernier qui sert à l'extraction du métalloïde.

Le traitement métallurgique de l'antimoine comprend cinq opérations distinctes :

1° Séparation du sulfure d'antimoine de sa gangue par simple fusion ;

2° Grillage du sulfure d'antimoine ;

3° Réduction du métalloïde ;

4° Purification ;

5° Traitement des fumées qui ont été recueillies pendant la 2e opération.

La 1re opération s'effectue dans des pots de terre coniques percés d'un trou à leur sommet et placés sur d'autres pots dans lesquels ils entrent de quelques centimètres ; le sulfure d'antimoine, en vertu de sa grande fusibilité, s'écoule presque totalement dans les pots inférieurs, entraînant avec lui une certaine proportion de sulfure de plomb, de zinc, de fer, etc., qui se trouvait dans le minerai. Une partie cependant du sulfure, mais en très petite quantité, s'oxyde et reste avec la gangue dans les parties supérieures. Le sulfure d'antimoine prend ainsi le nom d'antimoine cru.

La 2e opération consiste à griller dans un four à réverbère, à une température inférieure au rouge, l'antimoine cru pulvérisé, afin de le transformer partiellement en oxyde :

$$2Sb^2S^3 + 18\ O = 6SO^2 + 2Sb^2O^3$$

L'opération donne 2 produits : Le *minerai grillé* consistant en protoxyde, un oxyde intermédiaire et un sulfure non attaqué ; et les *fumées* consistant en oxydes d'antimoine et en matières fixes entraînées par les gaz.

Dans la 3e opération, le minerai grillé est chauffé avec du charbon arrosé d'une solution très concentrée de carbonate de soude. Ce sel transforme le sulfure d'antimoine restant en oxyde, et le charbon réduit l'oxyde à l'état d'antimoine libre.

On opère dans des creusets de terre que l'on chauffe à la chaleur rouge sur la sole d'un fourneau à réverbère, le métalloïde est coulé dans la lingotière en fonte, et, sous cet état, il est désigné sous le nom de *Régule d'antimoine*.

Dans la 4e opération, on fond le régule dans un creuset avec une portion des scories de l'opération précédente, et une certaine quantité de minerai grillé, ou mieux en ajoutant du nitre et du carbonate de soude ; de cette façon, on prive le métalloïde du soufre, des métaux alcalins, du fer et du zinc qu'il pouvait contenir, et on l'obtient, après

solidification, sous cet état cristallin que l'on désire avoir dans le commerce.

Enfin, la 5e opération consiste à traiter les fumées de la même façon que le minerai grillé ; elles donnent un produit contenant habituellement plus d'arsenic que celui qui résulte du traitement du minerai même.

Procédé Kessler.— Kessler a indiqué, pour l'extraction de l'antimoine, surtout quand on a affaire à des minerais pauvres ou à des scories, une méthode qui consiste à produire industriellement et à fondre avec du fer le sulfo-antimoniate de sodium (sel de Schlippe). Par la fusion, le sel de Schlippe commence par perdre deux atomes de soufre ; puis le fer intervenant dans la réaction, il se produit de l'antimoine métallique et un sulfure double de fer et de sodium très fusible.

Cette méthode a l'avantage de donner l'antimoine exempt de plomb, de cuivre et d'argent, de plus, elle est très économique.

En substituant au fer un mélange de charbon et de chaux, on obtiendrait l'antimoine exempt de fer et d'arsenic.

Un 3me procédé, qui permet d'opérer l'extraction de l'antimoine, mais qui n'a pas pu devenir industriel, parce qu'il donne des produits de mauvaise qualité, consiste à décomposer la stibine au moyen du fer :

$$2\,Sb^2\,S^3 + 6\,Fe = 4\,Sb + 6\,Fe\,S.$$

Purification.— L'antimoine obtenu à l'aide de ces différents procédés n'est pas chimiquement pur. Le plus sûr moyen de l'obtenir sous ce dernier état, consiste à le chauffer avec un excès d'acide nitrique. Cet acide transforme l'antimoine en oxyde intermédiaire Sb^2O^4, insoluble, tandis que les corps qui étaient mêlés à ce métalloïde passent à l'état de composés solubles. On lave bien cet oxyde, on le dessèche, et finalement on le réduit par le charbon, ou bien on ajoute au produit

lavé du sucre pulvérisé et on calcine au rouge dans un creuset (Lefort).

On peut séparer l'antimoine de l'arsenic en transformant le mélange des deux corps en arséniate de sodium et en antimoniate de sodium neutre et anhydre. Le premier de ses sels étant soluble dans l'eau, peut être enlevé au moyen de l'eau chaude, tandis que l'antimoniate de sodium est insoluble.

Procédé Vœlher.— Pour oxyder l'arsenic et l'antimoine, Vœlher conseille de chauffer dans un creuset de Hesse un mélange de:

Antimoine	1 p.
Carbonate de soude ou de potasse	1/2 p.
Nitre	1 p. 1/4

La matière, après avoir été maintenue au rouge pendant une heure environ, est retirée du creuset alors qu'elle est encore chaude; on la pulvérise après refroidissement et on la soumet à l'action de l'eau bouillante qui enlève les sels solubles. Le précipité insoluble doit être parfaitement lavé, il consiste en antimoniate de sodium. On le fait fondre dans un creuset de Hesse avec la moitié de son poids de tartre; on obtient un alliage d'antimoine et de potassium. On se débarrasse du potassium en traitant le mélange, réduit en poudre fine, par l'eau jusqu'à ce qu'elle ne soit plus alcaline; la poudre est ensuite fondue en culot.

Procédé Berthier.— Faire fondre au rouge dans un creuset surmonté de son couvercle un mélange de:

Sulfure d'antimoine	100 p.
Limaille de fer	42
Sulfate de soude anhydre	10
Charbon de bois	2

Na^2SO^4 est amené par le charbon à l'état de Na^2S dans lequel se dissolvent le sulfure d'arsenic et de fer, tandis que l'antimoine réduit à l'état métallique occupe le fond du creuset. On le débarrasse d'un reste de Sb^2S^3 par fusion avec le carbonate de soude.

Procédé Liebig.— Chauffer au rouge dans un creuset:

Antimoine en poudre grossière . .	16 p.
Sulfure d'antimoine.	1
Carbonate de soude desséché. . . .	2

Les métaux étrangers, à l'exception du plomb, sont sulfurés et forment une scorie qui surnage l'antimoine fondu. Ces sulfures se dissolvent dans le sulfure de sodium produit. On laisse refroidir. On sépare le culot d'antimoine et on le fond de nouveau avec du carbonate de soude sec. Ce procédé de purification est fondé sur la propriété que possède As^2S^3 de s'unir au Na^2S produit par la réaction du Sb^2S^3 sur le Na^2CO^3.

Enfin, le Codex pour purifier l'antimoine, prescrit le procédé suivant:

Antimoine du commerce.	Q. S.

Réduisez le métalloïde en poudre fine, étendez-le en couche mince sur un plat de terre vernissé, large et peu profond; faites-le chauffer graduellement jusqu'à ce qu'il se manifeste des taches noires à la surface; diminuez la chaleur en bouchant les ouvertures inférieures du fourneau, les taches s'agrandiront peu à peu et finiront par se confondre de manière à ne former qu'un tout homogène; puis, la masse deviendra incandescente, malgré l'abaissement de température. Brassez la matière avec une spatule de fer, afin de faire participer toutes les particules métalloïdiques à l'oxydation. L'opération sera terminée lorsque l'incandescence cessera.

Le métalloïde acquiert, par cette oxydation, environ 125 p. 100 d'oxygène: il forme en cet état une espèce de sous-

oxyde qui peut être considéré comme un mélange de protoxyde d'antimoine et d'antimoine métallique.

Pour obtenir le métalloïde pur, on met ce produit dans un creuset, on le fond à une température aussi basse que possible et on laisse refroidir. On casse le creuset, on trouve la partie supérieure occupée par une masse grisâtre formée d'aiguilles parallèles assez brillantes : c'est de l'oxyde d'antimoine altéré par les oxydes des métaux étrangers que pouvait contenir le métalloïde brut ; au-dessous se trouve un culot d'antimoine pur, formant à peu près le quart du poids primitif de l'antimoine employé.

Propriétés.— L'antimoine est un métalloïde d'un blanc argentin, possédant un éclat vif ; sa texture est lamelleuse, à petits grains s'il a été refroidi rapidement, à grandes lames s'il a été refroidi lentement ; il est cassant, facile à pulvériser, fusible à + 425°. Sa chaleur spécifique est 0,0507. Son poids atomique 122. L'antimoine cristallise facilement par fusion, la forme de ses cristaux se rapproche beaucoup du rhomboèdre ; la surface de ses pains orbiculaires, sous la forme desquels il se présente dans le commerce, est recouverte d'une cristallisation étoilée, rayonnant du centre à la circonférence, et offrant l'aspect de feuilles de fougère.

L'antimoine peut se présenter sous divers états physiques différents de celui sous lequel il existe dans le commerce.

Pour l'obtenir ainsi, on a recours à la décomposition par la pile de certains sels antimoniaux, par ex. :

1° Quant on soumet à l'électrolyse des solutions étendues de sels d'antimoine, ce métalloïde se dépose au pôle négatif de la pile en affectant l'état cristallin ; il est alors gris, dur, et d'une densité égale à 6,6.

2° Quand, au lieu de solutions étendues, on emploie des solutions concentrées avec un courant peu énergique, on obtient l'antimoine amorphe ; il est alors gris d'acier et d'une

densité variant de 5,7 à 5,8; mais ce qui le distingue par dessus tout, sous cet état, c'est qu'il est explosible.

Soumis à la percussion ou à l'action de la chaleur, il éprouve un changement moléculaire violent, accompagné d'une grande élévation de température; son aspect le rapproche alors de l'antimoine cristallin.

L'antimoine ne s'altère pas à la température ordinaire; mais au rouge, il brûle en répandant d'abondantes fumées blanches d'oxyde d'antimoine.

Le chlore, le brôme, l'iode attaquent l'antimoine avec production de chlorures, de bromures ou d'iodures d'antimoine.

L'antimoine ne se dissout qu'avec la plus grande difficulté dans l'acide chlorhydrique, propriété qui permet de le séparer de l'étain.

L'acide sulfurique, qui est à peu près sans action sur ce corps, quant il est étendu ou à froid, réagit vivement sur lui lorsqu'il est concentré et bouillant, en donnant du sulfate d'antimoine et dégagement d'acide sulfureux.

L'acide nitrique le transforme en oxyde intermédiaire.

L'eau régale le dissout en le faisant passer soit à l'état de protochlorure, soit à l'état de perchlorure, selon que c'est l'antimoine ou l'eau régale qui domine.

Les alcalis ne l'attaquent pas, mais les polysulfures alcalins peuvent le dissoudre en donnant des sulfo-antimoniates.

CHAPITRE II.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC LES CORPS MONOATOMIQUES.

Hydrogène antimonié $SbH^3 = 125$.

Préparation. — L'hydrogène antimonié s'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique un alliage de une partie d'antimoine et de deux parties de zinc. D'après Schiel, la meilleure manière de l'obtenir consiste à décomposer l'antimoniure de potassium par l'acide chlorhydrique.

Humpert prétend que pour obtenir l'hydrogène antimonié le moins impur, il faut faire réagir le trichlorure d'antimoine sur l'amalgame de sodium.

Il se produit toutes les fois qu'on fait agir l'hydrogène naissant sur l'antimoine ou sur un composé antimonié soluble.

C'est un gaz incolore, inodore s'il est exempt d'hydrogène arsénié, insoluble dans l'eau. Chauffé au-dessous du rouge, il se décompose en antimoine qui se dépose et en hydrogène qui se dégage. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre très éclairante en émettant des vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine. Si l'on empêche la combustion de se faire complètement, il se dépose de l'antimoine métallique. L'hydrogène antimonié est insoluble dans les solutions alcalines; l'azotate d'argent donne un dépôt d'antimoniure d'argent.

A côté de l'hydrogène antimonié gazeux, on a décrit un hydrogène antimonié solide obtenu en traitant par l'acide chlorhydrique étendu un alliage de une partie d'antimoine et de 5 parties de zinc.

Chlorures d'Antimoine.

L'antimoine forme avec le chlore deux combinaisons :

$$SbCl^3 ; SbCl^5$$

Trichlorure d'antimoine (Beurre d'antimoine) $SbCl^3 = 228,5$.

Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène = 116,60 ;
Densité = 2,675 au point de fusion 732 (H. Kopp);
Point d'ébullition = 225 (H. Kopp).

On prépare ce corps :

1° Par l'action du chlore sec sur l'antimoine en excès dans une cornue de verre légèrement chauffée; on peut, dans cette réaction, remplacer l'antimoine par son sulfure; dans ce dernier cas, il se forme en même temps du chlorure de soufre, qu'il faut chasser en chauffant légèrement.

2° En dissolvant le sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, ou l'antimoine dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique; après avoir évaporé l'eau et l'acide, on soumet le chlorure à la distillation, il passe alors à l'état de masse cristalline blanche et transparente, d'une consistance sirupeuse

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^2 + 3H^2O.$$

3° Par la distillation d'un mélange de sulfate d'antimoine et de chlorure de sodium.

4° Par la distillation, à une chaleur modérée, d'un mélange de deux parties de bichlorure de mercure et d'une partie d'antimoine métallique ou de sulfure d'antimoine.

En soumettant le chlorure d'antimoine ainsi obtenu à une deuxième distillation, on l'obtient pur.

Le trichlorure d'antimoine est blanc jaunâtre, demi-transparent, d'une consistance butyreuse (d'où le nom de beurre d'antimoine) ; déliquescent, soluble sans décomposition dans

une petite quantité d'eau (c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du chlorure d'antimoine liquide employé en médecine comme caustique), soluble aussi dans l'acide chlorhydrique. Une plus grande quantité d'eau le décompose avec formation d'acide chlorhydrique et d'un oxychlorure insoluble SbClO connu sous le nom de poudre d'Algaroth:

$$SbCl^3 + H^2O = 2HCl + SbClO.$$

L'addition d'acide chlorhydrique redissout le précipité au milieu même du liquide où il s'est formé. Soumis à des lavages prolongés, cet oxychlorure se transforme d'abord en un hydrate que la chaleur convertit en oxyde Sb^2O^3.

Le précipité produit dans l'eau par le trichlorure d'antimoine est soluble dans l'acide tartrique; une plus grande quantité d'eau ne produit pas alors de précipité.

Le trichlorure d'antimoine se combine à l'acide chlorhydrique (beurre d'antimoine liquide), aux chlorures alcalins ; il se produit un chlorure double de la forme $[(MCl)^3, SbCl^3]$.

L'ammoniaque forme, avec le trichlorure d'antimoine, des combinaisons dont nous parlerons plus loin.

L'acide azotique transforme le trichlorure d'antimoine en acide antimonique.

Pentachlorure d'antimoine $SbCl^5 = 299.5$.

C'est ce composé que l'on obtient lorsque l'on projette de l'antimoine pulvérisé dans un flacon rempli de gaz chlore.

Pour le préparer, on fait passer un courant rapide de chlore sec sur de l'antimoine en poudre, chauffé légèrement dans une cornue tubulée, munie d'un récipient bien sec.

Le pentachlorure d'antimoine est liquide à la température ordinaire, jaunâtre et répandant des fumées blanches à l'air.

Lorsqu'on le distille, il se décompose partiellement en trichlorure d'antimoine et en chlore libre ; cette tendance à céder du chlore l'a fait employer pour préparer le chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$ (*Liqueur des Hollandais*).

Sous l'influence de l'eau en excès, le pentachlorure d'antimoine se transforme en acide chlorhydrique et en acide pyro-antimonique (acide méta-antimonique de Frémy) ; mais si l'eau est en quantité insuffisante pour opérer la décomposition complète, il échange seulement deux atomes de chlore contre un atome d'oxygène et donne de l'oxychlorure d'antimoine.

L'hydrogène sulfuré est absorbé à la température ordinaire par le pentachlorure d'antimoine ; il se produit une masse cristalline blanche, assez faible et décomposable en soufre et en trichlorure d'antimoine.

Action de l'ammoniaque sur les chlorures d'antimoine.

Protochlorure d'antimoine. — Quand on fait fondre du protochlorure d'antimoine $SbCl^3$ dans de l'ammoniaque gazeuse et sèche, qui arrive à sa surface sans pénétrer dans la masse, on obtient une masse brune non déliquescente, très dure, qui ne perd pas d'ammoniaque même à une température élevée.

Cette combinaison se décompose par l'eau et donne un précipité blanc, tout en laissant en dissolution un chlorosel antimonique dont la formule est : $SbCl^5$, $4AzH^4Cl$.

La formule de la combinaison première est $SbCl^3$,AzH^3 ; cette substance traitée par l'acide chlorhydrique se dissout et laisse cristalliser de longues aiguilles brunes, très déliquescentes et très instables, qu'il faut sécher dans le vide au dessus de l'acide sulfurique ; elles se décomposent assez

facilement en donnant du pentachlorure d'antimoine $SbCl^5$ libre et un chlorosel plus riche en ammoniaque.

Ce sel dérive donc de $SbCl^3,AzH^3$ par fixation d'acide chlorhydrique ; on peut l'obtenir en unissant directement les chlorures. Il a pour formule :

$$SbCl^3,AzH^4Cl.$$

L'ammoniaque peut donner, avec le protochlorure d'antimoine, une deuxième combinaison.

On l'obtient en amenant l'ammoniaque dans le protochlorure d'antimoine par un tube qui plonge dans la masse fondue ; elle est blanche, volatile ; elle se fige parfois sur les parois de la cornue sous forme de gouttelettes transparentes ; elle est plus souvent opaque et légèrement jaunâtre ; elle présente la formule : $SbCl^3,2AzH^3$.

Traitée par l'acide chlorhydrique, cette combinaison se dissout et donne de belles lamelles jaunes, affectant presque toujours la forme hexagonale. Sa formule est :

$$SbCl^3,2AzH^4Cl.$$

(Bulletin de la Société chimique, 1861, p. 51.)

Perchlorure d'antimoine. — M. H. Rose a étudié l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure $SbCl^5$, il a trouvé une combinaison d'un rouge-brun à laquelle il donne la formule :

$$SbCl^5,3AzH^3.$$

Si l'on fait passer de l'ammoniaque sèche sur du perchlorure d'antimoine, on obtient une combinaison semblable à celle indiquée par M. H. Rose, mais il est très difficile de l'obtenir à l'état de pureté. En effet, pour peu que la température s'élève, cette combinaison se détruit et donne naissance à $SbCl^3,2AzH^3$ qu'on rencontre du reste presque toujours dans les produits de l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure d'antimoine (Deherain, Travaux sur les chlorures).

Quand on dissout le perchlorure d'antimoine tri-ammoniacal dans l'acide chlorhydrique, on obtient par évaporation de belles lamelles rouges hexagonales qui présentent la formule :

$$SbCl^5,3AzH^4Cl.$$

On peut obtenir ce sel par deux autres méthodes :

1° En calcinant dans une cornue le perchlorure d'antimoine tri-ammoniacal ; il distille un liquide blanc-jaunâtre :

$$SbCl^3,AzH^4Cl,$$

et il se forme en même temps $SbCl^5,3AzH^4Cl$.

2° Si l'on mélange avec du chlorure d'ammonium de vieux résidus de la préparation de l'hydrogène sulfuré obtenu au moyen du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique, on obtient encore cette combinaison.

L'ammoniaque, en agissant sur $SbCl^5$, donne un autre produit plus volatil que le précédent, qui arrive dans le récépient placé à la suite de la cornue.

Ce produit blanc, très léger, perd facilement une partie de son ammoniaque ; il présente la formule :

$$SbCl^5,4AzH^3.$$

Traité par l'acide chlorhydrique, il se dissout et donne par évaporation de beaux octaèdres jaunes dorés :

$$SbCl^5,4AzH^4Cl.$$

On obtient encore ces cristaux octaédriques en traitant le perchlorure d'antimoine par une quantité suffisante de chlorure d'ammonium (*Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 53).

Les combinaisons des chlorures avec l'ammoniaque présentent toutes un caractère commun. Si compliquées que soient leurs formules, elles fixent toutes de l'acide chlorhydrique pour se transformer en un chlorosel correspondant,

sans qu'il y ait jamais d'ammoniaque distraite par cette action pour former séparément du chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette réaction tend à faire ranger parmi les amides les combinaisons des chlorures avec l'ammoniaque.

Bromure, Iodure et Fluorure d'antimoine. — Le brôme, l'iode et le fluor s'unissent à l'antimoine pour donner naissance à des combinaisons qui correspondent au trichlorure d'antimoine.

Tribromure d'antimoine. $SbBr^3 = 362$. — On peut obtenir ce composé en distillant un mélange de sulfate d'antimoine et de bromure de potassium. — Pour le préparer, on verse peu à peu, dans une cornue tubulée contenant du brôme sec, de l'antimoine métallique en poudre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus production de flammes. On distille, et le produit refroidi donne une masse solide, incolore, en aiguilles fusibles à $+90°$C., en un liquide jaune verdâtre. Ce composé est solide dans l'alcool, l'éther, les acides chlorhydrique, bromhydrique et le sulfure de carbone; il est décomposé par l'eau en acide bromhydrique libre et en oxybromure dont la composition varie suivant la température de sa précipitation. Il jouit de la propriété de s'unir directement à l'oxyde d'éthyle pour former des éthers bromoantimoniques.

Triiodure d'antimoine $SbI^3 = 503$.— L'iode et l'antimoine se combinent directement à froid. — On obtient le triiodure d'antimoine en chauffant dans une capsule de porcelaine, qu'on recouvre d'un entonnoir, un mélange d'iode sec et de poudre fine d'antimoine. Des vapeurs orangées se condensent sur les parois de l'entonnoir en aiguilles écarlates, très fines et transparentes. Il est préférable de faire agir l'iode sur l'antimoine dans le sulfure de carbone. — On l'obtient aussi

en distillant le sulfate d'antimoine avec l'iodure de potassium sec.

L'eau le décompose à chaud en donnant un précipité jaune citron d'oxyiodure d'antimoine $Sb^4I^2O^5$. Ce même oxyiodure se précipite quand on verse une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution d'émétique contenant un excès d'acide tartrique.

L'iodure d'antimoine forme des combinaisons doubles avec les autres métaux.

Avec l'ammoniaque, trois combinaisons :

$$3\ AzH^4I,4SbI^3+9H^2O$$
$$3\ AzH^4I,2SbI^3+3H^2O$$
$$4\ AzH^4I,SbI^3+3H^2O$$

Trifluorure d'antimoine $SbFl^3 = 179$. — On l'obtient en dissolvant le protoxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique et évaporant lentement la solution entre 70 et 90° ; il se dépose en cristaux déliquescents, qui se décomposent en perdant de l'acide fluorhydrique.

Il est susceptible de former des fluorures doubles, en se combinant aux fluorures alcalins

$$K^2Cl^2SbFl^3.$$

L'antimoine se combine avec les métaux monoatomiques en donnant des composés rapportables au type ammoniaque

$$N\left|\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Nous avons ainsi l'antimoine de potassium $Sb\left|\begin{matrix}K\\K.\\K\end{matrix}\right.$

Stibines.

On donne le nom de stibines à des corps qui dérivent de l'hydrogène antimonié par substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène.

De même que les amines peuvent dériver de 1, 2, 3,... n molécules d'ammoniaque, de même ou conçoit la possibilité de l'existence des stibines dérivées de 1, 2, 3,.... n molécules d'hydrogène antimonié ; de là des ***monostibines***, des ***distibines***, ***tristibines***, etc., suivant leur degré de condensation.

On pourrait classer les stibines de cette façon, mais, comme les alcools polyatomiques peuvent donner naissance à des monostobines tout comme les alcools monoatomiques, on peut aussi, quel que soit leur degré de condensation, réunir en une même classe toutes les stibines dérivées des alcools d'une même atomicité.

On aura alors :

1° Stibines dérivées des alcools monoatomiques.

Les radicaux qui peuvent dériver d'un alcool monoatomique saturé sont toujours monoatomiques. Les stibines de cette classe ne renfermeront donc jamais de radicaux dont la capacité de saturation soit supérieure à un. Elles dérivent toujours d'une seule molécule d'hydrogène antimonié : ce sont les monostibines.

En partant de l'hydrogène antimonié $Sb\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ on peut par des substitutions partielles ou totales de radicaux alcooliques monoatomiques, identiques ou différents à l'hydrogène, obtenir, en nommant d'une manière générale R' R'² R'³ trois radicaux alcooliques divers, les composés :

$$\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\Big\} Sb\ , \qquad \begin{matrix}R'\\R'^{2}\\H\end{matrix}\Big\} Sb\ , \qquad \begin{matrix}R'\\R'^{2}\\R'^{3}\end{matrix}\Big\} Sb\ .$$

En outre, dans l'hydrate de stibium (par analogie avec l'hydrate d'ammonium) $\begin{matrix}SbH^{4}\\H\end{matrix}\Big\} O$, les quatre atomes d'hydro-

gène peuvent être remplaçables par quatre radicaux alcooliques différents ou identiques, il en résulte des bases dont la formule la plus large est:

$$(R'^1\,R'^2\,R'^3\,R'^4)\,Sb\begin{cases}H\\O\end{cases}$$

Ceux de ces corps qui répondent à la formule $\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\Big\}$ Sb sont des monostibines primaires; ceux de la forme $\begin{matrix}R'^1\\R'^2\\H\end{matrix}\Big\}$Sb sont des monostibines secondaires; ceux de la forme $\begin{matrix}R'\\R'^2\\R'^3\end{matrix}\Big\}$ Sb des monostibines tertiaires; enfin les corps du 4e groupe, c'est-à-dire ceux dont la formule générale est $(R'^1R'^2R'^3R'^4)\,Sb\begin{cases}H\\O\end{cases}$ sont désignés sous le nom d'hydrates de stibium quaternaires.

2° Stibines dérivées des alcools diatomiques.

Un alcool diatomique $\begin{matrix}R''\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = R''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ étant donné, on peut lui faire perdre le groupe OH monoatomique; le résidu $\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\Big\}$ O tend à se saturer, soit en reprenant le groupe OH, soit en s'unissant à un autre radical monoatomique quelconque; il est monoatomique et peut se substituer à 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène dans le stibium SbH^4 ou dans l'hydrogène antimonié SbH^3; de là des monostibines et des monostibiums qui peuvent être primaires, secondaires, etc.

L'alcool diatomique peut aussi perdre deux fois le groupe OH. Il reste alors le radical R'' diatomique. Ce dernier peut

se substituer à 1, 2, 3 ou 4 fois H^2 dans les types stibium ou hydrogène stibié condensés; de là des distibines et des distibiums. On concevrait encore l'existence de monostibines et de monostibiums, résultant de la substitution de R'' à H^2 dans les types simples.

3° Stibines dérivées des alcools triatomiques.

Théoriquement, on conçoit que leur nombre doive être considérable. Une glycérine $\left.\begin{matrix}R'''\\H^3\end{matrix}\right| O^3$ peut, en perdant 1, 2, 3 fois OH, donner les résidus $\left(\begin{matrix}R'''\\H^2\end{matrix}\right\rangle O^2\rangle$, $\left(\begin{matrix}R'''\\H\end{matrix}\right\rangle O\rangle$, et R'''.

Le premier de ces résidus doit pouvoir se substituer à 1, 2, 3 fois H dans SbH^3, le second à 1, 2, 3 fois H^2 dans le type condensé $Sb^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$ en donnant naissance à des distibines; le troisième à 1, 2, 3, 4 fois H^3 en donnant des composés tristibines.

4° Stibines possibles avec les alcools d'une atomicité supérieure à 3.

En raisonnant sur ces alcools, comme nous l'avons fait sur les alcools *di* et *triatomiques*, on peut se faire une idée du nombre immense de composés stibiés que la théorie laisse prévoir.

Préparation des stibines. — Les stibines les plus simples connues, sont les stibines tertiaires; on les prépare en faisant

agir les éthers simples des alcools monoatomiques sur l'antimoniure d'étain.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\\Sn\end{matrix}\right\} Sb^2 + 6\left(\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right) = 3\left(\begin{matrix}Sn''\\(I^2)\end{matrix}\right) + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right) Sb^2$$

(Naquet, chimie.)

Propriétés. — Les stibines ne peuvent dans aucun cas s'unir aux hydracides pour former des sels et compléter ainsi la saturation de l'atome d'antimoine; elles ne se comportent donc pas, sous ce rapport, comme de vraies ammoniaques.

Les stibines se combinent aux éthers iodhydriques simples en donnant naissance à des iodures de stibium quaternaires :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} Sb + CH^3I = \left((C^2H^5)^3CH^3SbI\right).$$

Aussi lorsqu'on ajoute de l'éther éthyliodhydrique ou stibtriethyle, il se produit une combinaison qui est l'iodure de tétréthylstibium ou de stibéthylium.

Ce dernier, par l'oxyde d'argent et l'eau, fournit l'hydrate qui lui correspond ; $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^3Sb\\H\end{matrix}\right\} O.$

Les stibines sont susceptibles de s'unir directement, soit à deux atomes de chlore, de brôme ou d'iode, soit à un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium et de tellure, en donnant des produits cristallisés.

L'air oxyde les stibines et les enflamme; mais, si l'action oxydante est produite très lentement, on obtient un oxyde et un acide analogue aux acides dérivés des arsines et des phosphines.

L'oxyde d'une stibine tertiaire s'unit aux acides.

CHAPITRE III.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC LES CORPS POLYATOMIQUES.

Combinaisons oxygénées.

L'oxygène forme avec l'antimoine trois combinaisons :

Le protoxyde d'antimoine.....	Sb^2O^3
L'oxyde intermédiaire.....	Sb^2O^4
L'anhydride antimonique.....	Sb^2O^5

Certains auteurs ont encore admis un autre terme d'oxydation de l'antimoine (le sous-oxyde Sb^3O^2) qui se forme à la surface de l'antimoine exposé à l'air humide, mais l'existence de cet oxyde n'est pas certaine (Wurtz).

Protoxyde d'antimoine $Sb^2O^3 = 292$.

Ce corps se produit par la combustion de l'antimoine à l'air :

1° L'opération s'exécute dans deux creusets que l'on superpose et dont le supérieur est percé d'une ouverture qui donne accès à l'air. On les chauffe au rouge dans un fourneau ; après le refroidissement, on trouve l'antimoine recouvert d'un sublimé cristallin formé d'aiguilles brillantes connues sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine*. Ces aiguilles sont un mélange des deux formes qu'affecte l'oxyde d'antimoine (la forme prismatique et la forme octaédrique), toutefois cette dernière s'y trouve en très faible proportion.

On se procure facilement les deux formes cristallines de l'antimoine, en chauffant le métalloïde dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'air très lent; l'oxyde octaédrique occupe les parties les plus froides du tube, et l'oxyde prismatique se trouve dans les parties les plus chaudes.

2° On obtient encore ce corps en décomposant l'oxychlorure d'antimoine par un bi-carbonate alcalin. Il se produit du chlorure de sodium qui reste dissous, de l'oxyde d'antimoine qui se dépose et de l'acide carbonique qui se dégage.

3° Un autre mode de préparation consiste à précipiter le protochlorure d'antimoine par une base, laver et dessécher le précipité

$$2\,SbCl^3 + 6KHO = 6KCl + Sb^2O^3 + 3H^2O$$

4° L'oxyde d'antimoine se produit, en outre, dans la décomposition de la vapeur d'eau par l'antimoine chauffé au rouge; dans le grillage du sulfure d'antimoine, dans l'attaque de l'antimoine par l'acide nitrique; dans ces deux derniers cas, il est mélangé à de l'oxyde intermédiaire.

L'oxyde d'antimoine est anhydre, d'un blanc de perle, fusible et volatil au rouge. La chaleur lui communique une couleur jaune, qui disparaît par le refroidissement. Il est dimorphe, tantôt il cristallise en octaèdres réguliers (*Senarmontite*), tantôt en prismes à base rhombe (*Valentinite*).

Sa densité est 3,72 quand il est prismatique et 5,11 s'il est octaédrique.

L'oxyde d'antimoine est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide nitrique étendu; l'acide sulfurique fumant le transforme en sulfate d'antimoine qui cristallise en écailles brillantes. Son meilleur dissolvant est l'acide tartrique, ou le tartrate acide de potassium, avec lequel il forme l'émétique.

1° L'oxyde d'antimoine hydraté se dissout dans les bases alcalines et forme de véritables sels auxquels on pourrait donner le nom d'antimonites. Ces sels sont très peu stables.

2° Le protoxyde d'antimoine est un anhydride basique. Il se dissout dans les acides en donnant naissance à des sels dans lesquels l'hydrogène des acides est remplacé par le groupe antymonile $(SbO)'$.

Parmi les sels oxygénés d'antimoine, les plus importants sont les tartrates doubles, ce sont les seuls que nous étudierons en détail, quant aux autres, nous les passerous rapidement en revue.

Sulfates. — On ne connaît ni le sulfate d'antimoine $\begin{matrix}(SO^{2'''})^3\\ Sb'''^2\end{matrix}\Big\} O^6$ ni le sulfate d'antimonyle : $\begin{matrix}SO^{2''}\\ (SbO)^2\end{matrix}\Big\} O^2$ dérivés de l'acide sulfurique normal $\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\Big\} O^2$; mais on connaît des sulfates qui semblent dériver de l'acide disulfurique :

$$\begin{matrix}SO^2\Big\} OH\\ \quad O\\ SO^2\Big\} OH\end{matrix}$$

Ainsi, lorsqu'on dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide sulfurique fumant, on obtient de petits cristaux blancs, brillants, dont Péligot représente la composition par la formule $Sb^2O^3 2SO^3$, mais que l'on peut envisager comme dérivant de l'acide disulfurique par la substitution de deux antimonyles aux deux hydrogènes types

$$\begin{matrix}SO^2\Big\} O(SbO)'\\ \quad O\\ SO^2\Big\} O(SbO)'\end{matrix}$$

Si l'on traite le chlorure d'antimonyle par l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se produit un sulfate cristallisé en aiguilles, correspondant à la formule

$$Sb^2O^3\,4\,SO^3,H^2O$$

et dont la constitution atomique en fait une combinaison d'une molécule de disulfate d'antimonyle avec une molécule d'acide disulfurique

$$\left| \begin{matrix} SO^2 \left\{ \begin{matrix} O\,(SbO) \\ O \end{matrix} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{matrix} O\,(SbO)' \\ \end{matrix} \right. \end{matrix} \right. \quad , \quad \left. \begin{matrix} SO^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \right. \\ SO^2 \left\{ \begin{matrix} OH \\ \end{matrix} \right. \end{matrix} \right| $$

Nitrates. — On ne connaît ni le nitrate d'antimoine $\begin{matrix}(NO^2)^3 \\ Sb'''\end{matrix}\Big\{ O^3$ ni le nitrate d'antimonyle $\begin{matrix}NO^2 \\ (SbO')\end{matrix}\Big\{ O$, mais on obtient un nitrate basiqne en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide nitrique fumant. Le sel se présente sous forme de cristaux nacrés. L'antimoine métallique traité par l'acide nitrique s'y dissout en formant une petite quantité de nitrate : $N^2O^5\,(Sb^2O^3)^2$ ou bien $[(SbO)'NO^3]^2Sb^2O^3$ ou encore : $\begin{matrix}(SbO)'^4 \\ (NO^2)^2\end{matrix}\Big\{ O^3$

(Wurtz, Dict. de chimie.)

Phosphates. — L'oxyde d'antimoine dissous dans l'acide phosphorique, donne un phosphate cristallisable, lequel est décomposé par l'eau en deux sels dont la composition est exprimée par les formules:

$$(Sb^2O^3)^2P^2O^5 \text{ et } (Sb^2O^3)^4P^2O^5$$

Le premier peut être représenté par la formule typique:

$$\begin{matrix}(PO''')^2 \\ Sb'''\,(SbO')^3\end{matrix}\Big\{ O^6$$

et le 2e par :

$$\left(\begin{matrix} (PO''')^2 \\ (SbO')^6 \end{matrix} \right\} O^6Sb^2O^3 \Big)$$

Arséniates. — On obtient l'arséniate d'antimoine en dissolvant de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique avec un peu de carbonate de soude et en ajoutant à cette liqueur une solution d'arséniate de soude.

On a une poudre blanche, amorphe, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, presque insoluble dans l'eau et l'alcool.

Oxalates. — L'oxalate d'antimonyle acide,

$$\begin{matrix} C^2O^2 \\ (SbO')^2 \end{matrix} \left\{ O^2 \quad \begin{matrix} C^2O^2 \\ H \end{matrix} \right\} O^2$$

a été décrit par Lassaigne...

Bussy *(Journal de pharmacie)* a décrit les oxalates doubles

$$\begin{matrix} (C^2O^{2'''})^3 \\ Sb''' K^3 \end{matrix} \Big\} O^6 + 3\,aq, \quad \begin{matrix} (C^2O^{2'''})^3 \\ Sb'''(NH^4)^3 \end{matrix} \Big\} O^6$$

(Wurtz, Dict. de Chimie.)

Tartrates. — Lorsqu'on fait agir un tartrate monométallique sur une base polyatomique, comme l'hydrate d'antimoine, le second atome d'hydrogène basique de l'acide tartrique est remplacé par un groupe oxygéné.

L'on obtient alors des sels particuliers qui ont reçu le nom d'émétiques. Dans ces émétiques, le potassium peut être remplacé par un autre métal monoatomique, ou même par un autre métal diatomique.

Emétique. — $Sb \left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^6 \\ OK \end{matrix} \right.$ — De tous les tartrates d'antimoine, le plus important est le tartrate de potasse et d'antimoine connu sous le nom d'émétique ou tartre stibié. Il a été découvert au XVe siècle par Basile Valentin.

Préparation.— 1° L'émétique s'obtient en faisant bouillir pendant 1 heure un mélange de :

Bitartrate de potasse.	4 parties
Oxyde d'antimoine (par voie humide)....	3 —
Eau.....	Q. S.

On filtre le liquide bouillant, on concentre à 1,21. L'émétique cristallise par refroidissement.

Les eaux-mères donnent de nouveaux cristaux par évaporation.

L'émétique se forme dans cette opération, par la substitution de l'oxyde d'antimoine à l'eau de constitution de la crême de tartre.

Pour l'obtenir en poudre impalpable, on fait une solution concentrée avec de l'eau et on verse cette solution dans l'alcool fort qui laisse déposer l'émétique.

2° Quelquefois on remplace l'oxyde d'antimoine par l'oxychlorure. Cette manière d'opérer a l'inconvénient de fournir un produit impur, l'émétique retenant souvent un peu de chlorure de potassium qui se forme en même temps.

3° On a prescrit aussi de se servir du sulfate d'antimoine. Procédé défectueux qui introduit dans les liqueurs du sulfate de potasse, de l'acide tartrique et de l'acide sulfurique.

4° On préparait autrefois l'émétique en faisant agir la crême de tartre sur un oxysulfure d'antimoine (verre d'antimoine).

L'oxysulfure contenant du fer donnait un émétique ferrugineux ; de plus, il se dégageait pendant cette opération de l'hydrogène sulfuré, il se formait un dépôt de silice et de sulfure d'antimoine.

Propriétés. — L'émétique cristallise en octaèdres rhombiques, à faces latérales striées qui s'effleurissent lentement à l'air et deviennent opaques. Il se dissout dans 14 parties d'eau froide et dans un peu moins de 2 parties (1,88) d'eau

bouillante. L'eau commune donne à la température ordinaire un précipité lent d'oxyde d'antimoine. Ce précipité se forme instantanément avec l'eau commune bouillante.

Sa solution est immédiatement précipitée par l'alcool.

Sa saveur est âcre et désagréable. La chaleur le décompose à 100°, il se déshydrate.

Sa solution dans l'eau rougit faiblement le papier de tournesol ; cette solution conservée, présente une masse molle et mucilagineuse constituée par une algue, le *Sirocrocis stibica ;* elle donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune orangé.

Avec les acides sufurique, chlorhydrique, azotique, un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Le tannin et l'infusion de noix de galle y forment un précipité blanc flaconneux.

Les alcalis et les carbonates alcalins la troublent, lorsqu'elle est concentrée.

Quand on y mélange une solution de sublimé corrosif, il se dépose du calomel.

Impuretés.— L'émétique peut contenir des impuretés dont il faut le débarrasser.

1° *Arsenic.*— L'arsenic donne la propriété à l'émétique de développer une odeur alliacée, quand il est projeté sur des charbons ardents. En laissant fondre l'émétique avec de l'azotate de potasse, dissolvant le produit dans l'eau, neutralisant la solution et traitant par l'azotate d'argent, on a un précipité d'arséniate d'argent.

Pour déceler *l'arsenic* dans l'émétique, on dissout 2 gr. d'émétique pulvérisé dans 4 gr. d'acide chlorhydrique pur et l'on place la liqueur dans un vase pouvant contenir 30 gr. d'acide. On sature par de l'hydrogène sulfuré une certaine quantité d'acide chlorhydrique, on ajoute 30 gr. de cet acide saturé à la solution d'émétique; on bouche et on agite.

Il se produit un précipité coloré, qui disparaît : à ce moment, le liquide est incolore si l'émétique est pur, tandis qu'il est jaune, et qu'il abandonne, après quelques heures, un dépôt jaune de sulfure d'arsenic dans le cas où l'émétique est arsénical.

Quand il contient de la *crême de tartre*, l'émétique n'est pas complètement soluble dans l'eau froide (14 p.) On reconnaît la présence de 1/5000 de crême de tartre au moyen d'une liqueur formée de : 8 parties d'acétate de plomb, 32 parties d'eau distillée et 15 parties d'acide acétique pur. Il se fait un précipité blanc.

L'excès de *tartrate d'antimoine* est indiqué par l'agitation dans 50 parties d'eau ; il se forme peu à peu un léger dépôt blanc, qui, lavé et séché, répand par la calcination des vapeurs empyreumatiques, et qui donne, par l'hydrogène sulfuré, du kermès minéral.

La présence du *tartrate de chaux*, provenant d'une cristallisation faite avec peu de soin, diminue la solubilité de l'émétique.

Le *fer* donne aux cristaux une teinte jaune sale, et la dissolution, qui ne se fait pas complètement, est précipitée en bleu par le ferrocyanure de potassium, et en noir par la teinture de noix de Galles.

Le *cuivre* est indiqué par le précipité brun-marron fourni par le ferrocyanure de potassium. L'émétique, calciné dans une capsule de porcelaine et traité par l'ammoniaque, donnera une liqueur bleue.

L'*étain*, provenant des vases, donne à la solution la propriété de précipiter en pourpre les sels d'or, et de donner avec l'hydrogène sulfuré un dépôt jaune-brunâtre de sulfure stannique, soluble dans les alcalis purs.

Le *sulfate de potasse* se reconnaîtra par le précipité blanc fourni par les sels de baryte.

Le *carbonate de chaux* sera indiqué par l'effervescence produite par les acides.

Si l'émétique a été préparé avec l'oxychlorure d'antimoine et le tartrate neutre de potasse, il peut contenir de l'acide chlorhydrique

$$C^4H^4O^6K^2+SbOCl = C^4H^4O^6K\,(SbO)+KCl.$$

Pour rechercher cette impureté, on a indiqué la précipitation par le nitrate d'argent, disant : « qu'un émétique renfermant des chlorures donne avec ce réactif un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'ammoniaque, de chlorure d'argent. »

Or (d'après M. Klobb), il y a là une erreur: le précipité qui se forme, quoique caillebotté et soluble dans l'ammoniaque, n'est pas du chlorure d'argent.

Il s'en distingue par les caractères suivants:

1° Insolubilité dans le cyanure de potassium, solubilité à chaud dans les acides azotique et chlorhydrique.

2° Si on dissout ce précipité lavé dans l'ammoniaque, on observe que la dissolution ne tarde pas à se troubler et, au bout de quelques heures, elle dépose une poudre blanche, parfois d'un gris jaunâtre. (En faisant bouillir, on arrive aux mêmes résultats.) Or, ce dernier précipité est de l'oxyde d'antimoine, car si on le dissout, après lavage dans l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution qui se trouble par addition d'eau, et précipite en jaune orangé par l'hydrogène sulfuré.

D'autre part, la liqueur ammoniacale filtrée donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité noir qu'on reconnaît être du sulfure d'argent.

3° Si l'on soumet ce composé à la calcination, il se charbonne en répandant l'odeur particulière aux tartrates.

Ce sel est donc vraisemblablement un tartrate d'antimoine

et d'argent, c'est-à-dire de l'émétique dans lequel le potassium est remplacé par de l'argent.

Donc, pour rechercher les chlorures dans l'émétique, il faudra avoir recours à un autre procédé, lequel consiste à porter à l'ébullition une dissolution de l'émétique suspect, y ajouter de l'ammoniaque pure en excès, il se forme un précipité ; on jette sur un filtre et dans la liqueur filtrée on verse de l'acide azotique jusqu'à acidité franche, puis du nitrate d'argent qui donne un précipité blanc s'il y a des chlorures (on ajoute l'acide azotique pour empêcher la précipitation du tartrate d'argent).

Falsification. — Certains émétiques ont été, ces derniers temps, l'objet d'une fraude assez sérieuse ; c'est ainsi que l'on a trouvé dans le commerce des produits vendus sous le nom d'émétiques, ne contenant pas trace d'acide tartrique et constitués uniquement par un *oxalate de potasse et d'antimoine* renfermant de 41 à 46 p. 100 d'acide oxalique.

Cet oxalate contient 23,67 p. 100 d'oxyde d'antimoine au lieu de 43,70 p. 100 que renferme le véritable émétique; de plus, il a l'inconvénient de produire, lorsqu'on l'emploie, des précipités et des réactions qui altèrent ou détruisent la matière colorante; et en même temps ce qui est encore plus grave, ce faux émétique pourrait être introduit dans le commerce de la droguerie médicinale et occasionner des accidents.

Mode d'essai. — Dissoudre l'émétique suspect dans l'eau distillée, ajouter de l'acide acétique pur, puis une solution de chlorure de calcium; la dissolution d'émétique pure reste claire; la dissolution d'oxalate de potasse et d'antimoine ou d'émétique contenant de l'acide oxalique sous un état quelconque, donne un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique.

Oxyde d'antimoine intermédiaire $Sb^2O^4 = 308$.

Cet oxyde appelé aussi antimoniate d'antimoine ou acide antimonieux est blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau et indécomposable par la chaleur.

On l'obtient soit en grillant du sulfure d'antimoine jusqu'à ce qu'il cesse d'absorber de l'oxygène, soit en versant de l'acide nitrique sur de l'antimoine.

L'action est vive, l'acide est décomposé et l'acide antimonieux se précipite. En cet état, il retient de l'anhydride antimonique, dont on le débarrasse en portant la matière au rouge et décomposant ainsi l'anhydride Sb^2O^5 qui se change en oxygène et en Sb^2O^4.

Anhydride antimonique $Sb^2O^5 = 324$.

On obtient ce corps en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à siccité et calcinant le résidu à la température du rouge sombre.

C'est une poudre d'un blanc jaunâtre, d'une densité de 6,6, insoluble dans l'eau et dans les acides.

L'anhydride antimonique paraît former plusieurs hydrates.

L'hydrate normal SbH^3O^4 correspondant à l'acide phosphorique et qui devrait être appelé acide antimonique.

Le premier anhydride du précédent $SbHO^3$ correspondant à l'acide métaphosphorique (que l'on devrait appeler acide méta-antimonique).

L'hydrate condensé $Sb^2H^4O^7$, correspondant à l'acide pyrophosphorique (ou acide pyro-antimonique).

M. Frémy a imposé le nom d'acide antimonique au 2^{me} de

ces hydrates SbO^3H, et le nom d'acide métaantimonique au 3e, $Sb^2O^7H^4$.

Préparation. — On obtient le 1er de ces hydrates SbH^3O^4, en faisant agir l'eau sur le pentachlorure d'antimoine. Il se forme d'abord un oxychlorure qui est ensuite décomposé

$$SbCl^5 + H^2O = SbCl^3O + 2HCl.$$
$$SbCl^3O + 3H^2O = SbH^3O^4 + 3HCl.$$

Cet hydrate est peu stable ; il perd vite de l'eau et donne son premier anhydride $SbHO^3$ qui est plus stable.

Ce dernier s'obtient quand on attaque l'antimoine par l'acide nitrique renfermant un peu d'acide chlorhydrique, et qu'on ne calcine pas la poudre blanche insoluble qui se produit.

Cet hydrate, en présence des bases, échange l'hydrogène contre un métal monoatomique, et donne naissance à des sels qui ont pour formule générale $SbO''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ OM. \end{matrix} \right.$

Le 3me hydrate $Sb^2H^4O^7$ s'obtient par l'action des acides sur les pyroantimoniates (*métaantimoniate de Frémy*).

Les pyroantimoniates alcalins sont cristallins, les antimoniates correspondants au contraire, sont gélatineux et incristallisables.

Les pyroantimoniates normaux, dont la formule générale est :

$$SbO\left\{\begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}\right.$$
$$O \text{ ou } Sb^2O^7M^4$$
$$SbO\left\{\begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}\right.$$

sont peu stables ; au contact de l'eau, ces sels neutres se décomposent en sel acide et en base libre

$$SbO\left\{\begin{matrix} OM \\ OM \end{matrix}\right.$$
$$O \text{ ou } Sb^2O^7HM^3$$
$$SbO\left\{\begin{matrix} OM \\ OH \end{matrix}\right.$$

Le sel de potassium qui répond à cette formule jouit de la propriété de précipiter les sels de sodium à l'état de pyro-antimoniates insolubles *(métaantimoniate de soude)*, tandis que les antimoniates ne précipitent pas les sels de sodium.

Antimoniates.

Métaantimoniate neutre de potassium.— (Antimoniate de Frémy)

$$\left(SbO''' \begin{cases} O'' \\ OK \end{cases}\right) \quad 5 \text{ a } 9.$$

On le prépare par l'oxydation de l'antimoniate neutre au moyen du nitrate de potasse.

On chauffe dans un creuset le mélange des deux substances de manière à fondre la masse, puis on reprend celle-ci par l'eau froide pour lui enlever l'excès de nitrate, ainsi que le nitrate formé, ensuite par l'eau bouillante, et l'on maintient l'ébullition pendant un temps suffisant, pour produire l'hydratation du métaantimoniate de potassium, ce sel étant insoluble à l'état anhydre.

Par filtration, on obtient une solution aqueuse de méta-antimoniate neutre de potassium ; soumise à l'évaporation, cette solution donne une masse sirupeuse qui, chauffée à **160°**, perd deux molécules d'eau, et se transforme en un hydrate insoluble dans l'eau. Sous l'action de la chaleur, cet hydrate devient anhydre et a pour formule $SbO''' \begin{cases} O'' \\ OK'. \end{cases}$

L'hydrate insoluble de même que le sel anhydre, bouilli avec de l'eau, se combine à cinq molécules de ce liquide, et se transforme en partie en hydrate soluble, partie en un sel acide insoluble.

Le métaantimoniate de potassium est blanc, sa réaction

est alcaline, sa saveur est métalliqne et désagréable, sa dissolution est précipitée, sous la forme d'une masse blanche et gélatineuse, par la plupart des solutions salines, notamment par les solutions concentrées des sels de soude: un excès d'eau redissout les métaantimoniates de soude formé.

Après avoir obtenu, par filtration, la solution de métaantimoniate neutre de potassium, il reste sur le filtre un résidu, tout à fait insoluble dans l'eau, mais se dissolvant à chaud dans le métaantimoniate neutre de potassium, et s'en séparant à froid sous la forme d'une poudre cristalline. La formule est:

$$(SbO^3K)^2\ Sb^2O^5$$

On peut l'obtenir à l'état de pureté en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans la solution du métaantimoniate neutre de potassium.

Ce composé est employé en médecine sous le nom d'antimoine diaphorétique lavé.

Voici le procédé du Codex pour sa préparation:

Antimoine purifié.	1 partie.
Nitrate de potasse.	2 —

Réduisez en poudre fine chacun des deux corps, faites en un mélange exact. Projetez-le par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Lorsque celui-ci en sera presque entièrement rempli, adaptez un couvercle. Maintenez le creuset au rouge pendant une demi-heure environ: enlevez alors la matière pâteuse qu'il contient, et laissez-là refroidir. Placez-là, après l'avoir porphyrisée, dans une terrine de grès, et versez dessus une quantité assez grande d'eau bien limpide. Agitez avec une spatule de bois, lavez par décantation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de saveur sensible. Jetez enfin le dépôt sur un carré de toile serrée et faites le sécher à l'étuve.

Pyroantimoniate neutre de potassium. [Métaantimoniate de Frémy.]

$$SbO''' \begin{cases} OK \\ OK \\ O \\ SbO''' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \end{cases} \quad \text{ou} \quad Sb^2O^7K^4$$

Pour obtenir ce sel, on fond dans un creuset d'argent de l'acide antimonique ou de l'antimoniate de potassium avec un grand excès de potasse ; la masse reprise par une petite quantité d'eau, et soumise à l'évaporation dans le vide, donne des cristaux blancs, solubles et déliquescents de pyroantimoniate de potassium. Sous l'influence de l'eau et de l'alcool, ce sel échange 2 [H] contre 2 [K] et se transforme en sel acide. Il se dissout sans décomposition dans une liqueur alcaline.

La dissolution aqueuse de ce sel précipite au bout de quelque temps et surtout par l'agitation, la solution des sels de soude à l'état de bi-pyro-antimoniate de sodium

$$Sb^2O^7K^4 + SO^4Na^2 + H^2O = Sb^2O^7Na^2H^2 + SO^4K^2 + K^2O$$

ou :

$$\left\{ \begin{matrix} SbO''' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \\ O \\ SbO''' \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} \end{matrix} + SO^2 \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases} + \begin{cases} H \\ H \end{cases} O \right\} = \left\{ \begin{matrix} SbO \begin{cases} OH \\ ONa \end{cases} \\ O \\ SbO \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases} \end{matrix} + SO^2 \begin{cases} OK \\ OK \end{cases} + \begin{cases} K \\ K \end{cases} O \right\}$$

Les antimoniates de soude et d'ammonium correspondent par leur composition aux deux antimoniates de potasse déjà cités ; nous les placerons ici.

Métaantimoniate de sodium $SbO \begin{cases} O \\ ONa \end{cases}$

Ce sel peu soluble, cristallise en prismes rectangulaires.

Pyroantimoniate de sodium. Le sel neutre : $\begin{matrix}SbO\,|ONa\\ \quad\;\;|ONa\end{matrix}\;O\;\begin{matrix}SbO\,|ONa\\ \quad\;\;|ONa\end{matrix}$

est peu connu : le sel acide $\begin{matrix}SbO\,|OH\\ \quad\;\;|ONa\end{matrix}\;O\;\begin{matrix}SbO\,|ONa\\ \quad\;\;|OH\end{matrix}$ est insoluble et s'obtient par double décomposition au moyen d'un sel soluble de soude et de bipyroantimoniate de potassium.

Ce sel cristallise avec 6 molécules d'eau. Il est alors un peu soluble dans l'eau bouillante ; à l'état anhydre, il est complètement insoluble.

Métaantimoniate d'ammonium $\begin{matrix}SbO\,|O\\ \quad\;\;|ONH^4\end{matrix}$

Le sel neutre, de même que le sel acide, sont insolubles dans l'eau. Le premier qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'ammoniaque, s'obtient par dissolution de l'acide antimonique dans l'ammoniaque ; le second s'obtient par précipitation du métaantimoniate de potassium au moyen d'un sel ammoniacal.

Pyro-antimoniate d'ammonium. — En décomposant le perchlorure d'antimoine par l'eau, on obtient de l'hydrate antimonique que l'ammoniaque dissout peu à peu. La solution renferme du pyroantimoniate neutre d'ammonium, qu'une addition d'alcool précipite sous forme cristalline à l'état de bipyroantimoniate.

$$\left(\begin{matrix}SbO\,\{OH\\ \quad\;\;\{ONH^4\end{matrix}\;O\;\begin{matrix}SbO\,\{ONH^4\\ \quad\;\;\{OH\end{matrix}\right)\quad 6\ aq.$$

Ce dernier se détruit très vite.

Dans un flacon bien sec, il perd son aspect cristallin, devient humide par suite de l'élimination d'une molécule d'eau et se trouve transformé en métaantimoniate neutre $SbO \begin{cases} O \\ ONH^4 \end{cases}$.

Bi-pyroantimoniate de potassium.

$$SbO \begin{cases} OH \\ OK \end{cases}$$
$$O \qquad Sb^2O^7H^2K^2$$
$$SbO \begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$$

Pour obtenir ce composé, on oxyde l'antimoine par le nitrate de potassium dans un creuset. On reprend la masse fondue par l'eau froide pour lui enlever l'excès de nitrate de potassium ainsi que le nitrite formé, puis on la soumet à une ébullition prolongée pour hydrater le métaantimoniate de potassium formé (ce sel était insoluble à l'état anhydre). On évapore la solution dans une capsule d'argent, en ajoutant quelques fragments de potasse pour transformer le métaantimoniate en pyroantimoniate; on évapore jusqu'à ce qu'une goutte placée sur une lame de verre cristallise. On laisse alors refroidir, on sépare par décantation et on fait sécher sur une plaque la masse cristalline qui est formée d'un mélange de pyroantimoniates neutre et acide ; en reprenant par l'eau, le sel neutre est transformé en sel acide, et la liqueur filtrée précipite immédiatement les sels de soude. Cette solution ne se conserve pas longtemps, car elle se transforme en antimoniate de potassium (Dictionnaire de chimie de Wurtz).

On prépare encore ce réactif en calcinant une partie d'antimoine avec quatre parties de nitrate de potasse et fondant le produit de cette réaction avec son poids de carbonate de potassium (Dictionnaire de chimie de Wurtz).

CHAPITRE IV.

SULFURES D'ANTIMOINE

Il existe deux sulfures d'antimoine : l'un correspond au protoxyde, il a pour formule Sb^2S^3 ; l'autre correspond à de l'acide antimonique, il est représenté par Sb^2S^5.

H. Rose a signalé l'existence d'un troisième sulfure d'antimoine dont la formule serait SbS.

Protosulfure d'antimoine Sb^2S^3.

Le sulfure se rencontre dans la nature et constitue le minerai d'antimoine, la *stibine*. Il est gris-bleuâtre, avec un éclat métallique et se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques, très fusible. Chauffé au contact de l'air, il donne de l'oxyde d'antimoine et de l'acide sulfureux.

En présence de l'eau, il se forme un sulfure hydraté couleur de feu. Les oxydes l'attaquent facilement.

Il est soluble, sans résidu, dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; additionnée de son volume d'alcool à 90°, cette solution ne doit pas se troubler.

La même solution additionnée d'ammoniaque et filtrée après précipitation, est incolore. Traitée par du protochlorure d'étain, la solution chlorhydrique ne doit pas se colorer en brun. Les alcalis et les carbonates alcalins décomposent le sulfure d'antimoine.

Le fer, le cuivre et plusieurs autres métaux le décompo-

sent et en éliminent de l'antimoine métallique avec lequel ils se combinent en partie.

Fondu avec du cyanure de potassium, il donne du sulfocyanure de potassium et de l'antimoine métallique.

Préparation. — On obtient le sulfure d'antimoine anhydre:

1° En fondant au rouge dans un creuset un mélange intime d'antimoine pur (2 p. et demie) et de fleur de soufre (1 p.) (Codex).

2° On peut encore obtenir le sulfure d'antimoine en chauffant à l'abri de l'air du sulfure d'antimoine naturel et le faisant cristalliser.

3° Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel d'antimoine, on obtient un précipité d'un beau rouge orangé qui n'est autre chose que de sulfure d'antimoine hydraté.

Ce sulfure est très soluble dans les sulfures alcalins et dans les alcalis.

Kermès

Le kermès est un sulfure d'antimoine amorphe renfermant un peu de sulfure alcalin et un peu d'oxyde d'antimoine, ou plutôt, suivant Terreil, de l'antimonite de sodium cristallisé.

Le kermès, que l'on range d'après sa composition dans les sulfures d'antimoine, a été découvert par Glauber au XVII[e] siècle ; un de ses élèves le fait connaître à Chastenay, lequel donne le secret au chirurgien La Ligerie.

La Ligerie enseigne la préparation au Père Simon, pharmacien des Chartreux. Ce dernier obtient une guérison et nomme le kermès poudre des Chartreux.

Enfin, en 1720, l'Académie des Sciences, après expériences achète la recette.

Procédé la Ligerie (Glauber). — Faites bouillir deux heures dans :

Eau pure..... 8 p.
Sulfure d'antimoine..... 4 p.
Nitre fixé par le charbon (carbonate de potasse)..... 1 p.

Séparer la liqueur refroidie du dépôt de kermès et la faire bouillir en ajoutant une fois l'alcali, une autre fois le sulfure.

Procédé Cluzel (par voie humide). — Adopté par le Codex.

Sulfure d'antimoine..... 6 p.
Carbonate de soude cristallisé. 128 p.
Eau ..... 1280 p.

On dissout le carbonate de soude dans l'eau et on porte à l'ébullition daus une chaudière de fonte. On ajoute le sulfure d'antimoine, en agitant avec une spatule de bois. On fait bouillir le mélange pendant une heure. On filtre la solution bouillante dans des terrines de grès préalablement chauffées et on laisse refroidir la liqueur aussi lentement que possible pendant 24 heures. On recueille le précipité sur un filtre et on le lave sur le filtre jusqu'à ce que le liquide des lavages ne laisse plus de résidu sensible par l'évaporation sur une lame de platine.

On soumet à la presse le précipité ainsi lavé, on le sèche dans une étuve modérément chauffée et on le passe au tamis de soie.

Les eaux-mères, alternativement additionnées de sulfure d'antimoine et de carbonate de soude, peuvent donner de nouvelles quantité de kermès (Codex).

On doit à M. Méhu, sur la préparation de ce médicament, une excellente étude, grâce à laquelle on abrège la durée de l'opération sans nuire à la qualité du produit.

Après s'être assuré que l'ébullition prolongée des liqueurs et la lenteur tant recommandée pour leur refroidissement n'ont aucune influence sur la beauté du kermès, dont la couleur dépend uniquement de la température à laquelle il se dépose, M. Méhu conseille :

1° De réduire à 15 minutes la durée de l'ébullition ;

2° De ne rien faire pour ralentir le refroidissement du liquide ;

3° D'opérer la filtration dès que la température de celui-ci est descendue à 35° ou à 32° au plus ;

4° D'abandonner les eaux-mères à elles-mêmes pendant deux jours avant de les faire servir à une autre opération.

Procédé Berzélius. — Voie sèche.

Mélanger :

Sulfure d'antimoine.....	3 p.
Carbonate de potasse.....	8 p.

Faire fondre dans un creuset couvert, laisser refroidir, concasser la matière après refroidissement et la faire bouillir dans de l'eau. Le kermès se dépose après filtration, comme dans les premiers procédés.

La théorie de la préparation du kermès a été établie par Berzélius et Soubeiran.

L'action du sulfure d'antimoine sur l'oxyde de sodium donne :

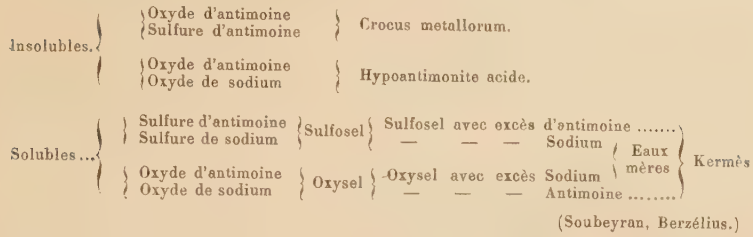
Sulfure de sodium.....	Na^3S^3	Na^3 ⟍ O^3
Oxyde d'antimoine.....	SbO^3	Sb ⟋ S^3

On a donc en présence :

De l'oxyde de sodium, de l'oxyde d'antimoine.

Du sulfure de sodium, du sulfure d'antimoine.

La réaction de ces corps donne :



(Soubeyran, Berzélius.)

La filtration laisse sur le filtre le *crocus metallorum*, l'hypoantimonite et le sulfure inattaqué ; la liqueur est une solution contenant d'hypoantimonite, un peu d'antimonite (par oxydation à l'air), du protosulfure de sodium saturé de sulfure d'antimoine (sulfo-hypoantimonite de sodium).

Par le refroidissement, il se fait un sel riche en principe alcalin restant dissous, et un sel riche en acide antimonial qui précipite.

Les eaux-mères contiennent de l'hypoantimonite et du sulfhypoantimonite de sodium.

Le précipité est constitué par hypo-antimonite peu chargé d'oxyde alcalin, et d'hyposulfoantimonite peu chargé de sulfure de sodium : ce précipité constitue le kermès.

D'après les observations de Terreil (Comptes rendus, t. LXXVII, p. 1500. *Bulletin de la Société chimique*, t. XXI, p. 215), le carbonate de sodium est seul susceptible de produire l'attaque du sulfure d'antimoine par voie humide ; le carbonate de potassium ne produit pas de réaction et ne fournit pas de kermès.

Ayant répeté les expériences de Terreil, Weppen a pris du carbonate de potasse absolument pur, préparé avec du sulfate de potasse pur et a obtenu du kermès contenant 20 p. 100 du sulfure d'antimoine (Weppen, *Ber. d. Deutsch Chem. Ges.* 1875, 523).

Le kermès est une pondre amorphe, brune, à reflet vio-

lacé, quand il a été desséché à + 20° ou 30° au plus, dû à ce que c'est le sulfure d'antimoine qui prédomine.

Il est inodore, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Il se décompose lentement à la lumière en donnant naissance à de l'hydrogène sulfuré.

Il est soluble complètement dans une dissolution de potasse caustique (absence de fer).

Le kermès du commerce est souvent fraudé, c'est ainsi qu'il peut contenir du soufre doré d'antimoine, de l'ocre, de la brique, du santal rouge, du sexquioxyde de fer.

Pour reconnaître la présence du soufre doré, on traite le kermès par de l'ammoniaque, qui dissout le premier en prenant une teinte jaune foncé, tandis qu'elle reste incolore avec le kermès pur.

L'*ocre* et la *brique* peuvent être isolés au moyen de l'acide chlorhydrique qui ne les dissout pas.

Le *santal rouge* chauffé dans un tube d'essai donne une odeur empyreumatique et dégagement d'acide carbonique.

Le sesquioxyde de fer se trahit par la coloration jaune que prend l'acide chlorhydrique dans lequel on le dissout; cette liqueur traitée par le ferrocyanure de potassium donne un précipité de *bleu de prusse*.

Soufre doré d'antimoine.

Les eaux-mères, dans la préparation du kermès, contiennent encore de l'oxyde et du sulfure d'antimoine dissous. Si on les traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci décompose le carbonate de soude et le sulfure de sodium, et il se dépose une nouvelle quantité d'oxyde et de sulfure d'anti-

moine ; seulement l'oxyde réagit sur l'acide sulfhydrique provenant de la décomposition du sulfure de sodium et se transforme intégralement en sulfure, si bien, qu'en dernière analyse, on n'obtient que du sulfure d'antimoine hydraté, contenant un peu de polysulfure. Celui-ci provient de la mise en liberté d'une petite quantité de soufre par l'acide chlorhydrique aux dépens des polysulfures sodiques engendrés par l'action de l'air sur le monosulfure de sodium.

Ce mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine hydratés est usité sous le nom de *soufre doré d'antimoine* (Naquet). La composition du produit résultant de la décomposition des eaux-mères du kermès est très variable.

Henry et Guibourt, dans le but d'obtenir un médicament plus uniforme, ont indiqué le procédé de préparation suivant :

On fait bouillir pendant deux heures :

Sulfure d'antimoine pulv.....	1
Chaux vive.....	2
Eau.....	20

On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; on filtre et on ajoute à la liqueur, en une fois, assez d'acide chlorhydrique pour qu'il y en ait un excès. On lave le précipité formé, et on le sèche à l'abri de la lumière.

On obtient ainsi une poudre couleur rouge feu, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'ammoniaque qu'elle colore en jaune foncé.

Oxysulfures d'antimoine. — 1° Il existe dans la nature un oxysulfure qui dérive du trisulfure d'antimoine par substitution d'un atome d'oxygène à un atome de soufre Sb^2S^3O.

2° En grillant du sulfure d'antimoine naturel, on obtient une poudre grise qui est un mélange d'oxyde et de sulfure en proportions variables ; cette matière, fondue dans un

creuset, donne par le refroidissement une masse vitreuse connue sous le nom de *verre d'antimoine*.

3° On obtient le *Crocus metallorum* ou safran d'antimoine en fondant 3 p. d'oxyde d'antimoine et 1 p. de sulfure.

On désignait autrefois sous le nom de *Foie d'antimoine* des préparations renfermant du sulfure d'antimoine, des sulfures alcalins et de l'antimoniate antimonico-potassique (SbO) K^2SbO^4.

4° En ajoutant à une solution acide de chlorure d'antimoine ou d'émétique une solution d'hyposulfite de soude en excès, on obtient, après ébullition, le composé connu sous le nom de *Cinabre* ou *Vermillon d'antimoine ;* d'après Wagner, ce dernier est un oxysulfure ayant la même composition que celui que l'on rencontre dans la nature.

Ces différents oxysulfures sont principalement employés dans la préparation de l'émétique et dans la médecine vétérinaire.

Sulfoantimonites. — Le sulfure d'antimoine peut se combiner aux sulfures alcalins et donner ainsi des sulfosels ; la nature fournit un certain nombre de sulfoantimonites qui tous peuvent être ramenés à trois types :

Les sulfoantimonites normaux : $Sb'''\begin{cases}SH\\SH\\SH\end{cases}$

Les métasulfoantimonites : $Sb'''\begin{cases}S''\\SH\end{cases}$

Et les pyrosulfoantimonites : $Sb'''\begin{cases}SH\\SH\end{cases}\ S\ Sb'''\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$

Ces minéraux sont:

Sulfoantimonites normaux:	la boulangérite $Sb^2Pb^3S^6$ l'argyrythrose $SbAg^3S^3$ la bournonite $Sb^2Pb^2CuS^6$
Métasulfoantimonites:	la zinkénite Sb^2PbS^4 la miargyrite $SbAgS^2$ la walsbergite Sb^2CuS^4 la berthiérite Sb^2FlS^4
Pyrosulfoantimonites:	la plumosite $Sb^2Pb^2S^5$ la panabase Sb^2CuFeS^5

(Olling, *Manuel of. Chem*).

Pentasulfure d'antimoine $Sb^2S^5 = 404$. — 1° On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de pentachlorure d'antimoine

$$2SbCl^5 + SH^2S = Sb^2S^5 + 10HCl.$$

2° En décomposant un sulfoantimoniate alcalin par un acide:

$$2SbNa^3S^4 + 6HCl = Sb^2S^5 + 6NaCl + 3H^2S.$$

Ce corps ainsi obtenu est amorphe, de couleur jaune orangé; il contient de l'eau d'hydratation, qu'il perd facilement par la chaleur, une température plus élevée le décompose en soufre et en Sb^2S^3.

L'acide chlorhydrique bouillant le dissout en produisant de l'hydrogène sulfuré, du perchlorure d'antimoine et du soufre qui se dépose.

Les alcalis et les sulfures alcalins le dissolvent aussi et se combinent avec lui pour donner des sulfoantimoniates.

Sulfoantimoniates.— Les sulfoantimoniates alcalins sont solubles et cristallisables; leurs cristaux sont hydratés, colorés et leurs solutions donnent, avec les solutions métalliques, des précipités colorés.

Traités par un acide, ils donnent du pentasulfure de Sb et un dégagement d'H^2S.

Les sulfoantimoniates sont représentés par la formule générale :

$$SbS'''\begin{cases} SM' \\ SM' \\ SM' \end{cases}$$

Sulfoantimoniate de potassium. — $\left(SbS'''\begin{cases} SK \\ SK \\ SK \end{cases}\right) + 4aq.$

Pour le préparer, on fait un mélange de :

Trisulfure d'antimoine	18 p.
Fleur de soufre	3 p.
Chaux	13 p.
Carbonate de potasse	20 p.

On traite par l'eau et on abandonne le tout pendant quelques jours dans un flacon fermé ; on filtre ensuite et on évapore la liqueur : celle-ci laisse déposer des cristaux jaunâtres déliquescents.

Sulfoantimoniate de sodium (Sel de Schlippe). —

$$\left(SbS'''\begin{cases} SNa \\ SNa \\ SNa \end{cases}\right) +$$

Ce sel se prépare comme le précédent en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de soude sec. Il forme de beaux cristaux jaunes, volumineux. Ces cristaux sont des tétraèdres réguliers, très solubles dans l'eau.

Sulfoantimoniate d'ammonium. — On obtient ce sel de deux manières :

1° En dissolvant le trisulfure d'antimoine dans le sulfure d'ammonium.

2° En dissolvant le pentasulfure d'antimoine dans l'ammoniaque concentré.

Ce sel n'a pas été obtenu cristallisé.

Sulfoantimoniate de barium. — $\begin{matrix}(SbS''')^3\\(Ba'')^3\end{matrix}\Big\} S^6 + 6$ aq.

Pour préparer ce sel, on dissout le sulfure d'antimoine récemment précipité dans une solution de sulfure de barium, on filtre la liqueur et on ajoute de l'alcool; le sel se sépare en aiguilles blanches groupées en étoiles, non déliquescentes, absorbant rapidement l'oxygène de l'air en se colorant en brun.

Sulfoantimoniate de strontium $\begin{matrix}(SbS''')^2\\(St'')^3\end{matrix}\Big\} S^6$

Ce sel ne cristallise pas, il existe à l'état sirupeux. S'obtient de la même façon que le précédent.

Sulfoantimoniate de calcium $\begin{matrix}(SbS''')^2\\Ca^3\end{matrix}\Big\} S^6$

Il est amorphe et se prépare comme le sulfoantimoniate de barium.

Sulfoantimoniate de zinc $\begin{matrix}(SbS''')^2\\Zn^3\end{matrix}\Big\} S^6$

On le prépare en ajoutant goutte à goutte une solution de sulfate de zinc à une solution de sulfoantimoniate de sodium.

Séléniures.— Le sélénium, comme ses congénères l'oxygène et le soufre, donne naissance, en se combinant à l'antimoine, à deux séléniures représentés par des formules semblables à celles du sulfure et des oxydes correspondants Sb^2Se^3 et Sb^2Se^5.

On obtient le premier de ces composés Sb^2Se^3:

1° En fondant du sélénium avec de l'antimoine;

2° En faisant passer un courant d'hydrogène sélénié dans une solution d'émétique.

On prépare Sb^2Se^5 en précipitant par un acide une solution d'un sélénio-antimoniate alcalin.

Tellures. — Le tellure forme lui aussi avec l'antimoine deux combinaisons cristallisées SbTe et Sb^2Te^3.

On les obtient en fondant ensemble les deux corps.

Le composé SbTe est d'un gris d'acier.

Le composé Sb^2Te^3 est blanc d'étain ; ils sont doués l'un et l'autre de l'éclat métallique (Oppenhein).

CHAPITRE V.

RÉACTIONS ET DOSAGE DES COMBINAISONS ANTIMONIALES.

1° Réactions.

L'antimoine se comportant tantôt comme pentatomique, tantôt comme triatomique, donne des combinaisons dites au maximum ou au minimum qui présentent des caractères communs et des caractères distinctifs.

Parmi les premiers, ceux qui sont donnés par la voie sèche sont les plus importants.

Caractères de l'antimoine au chalumeau.— Les combinaisons d'antimoine, chauffées dans la flamme de réduction, sur le charbon, avec du carbonate de soude ou du cyanure de potassium, donnent un globule métalloïdique qui, projetée sur le sol, se divise en brûlant avec éclat; en même temps tout autour de l'endroit directement chauffé, il se forme une auréole blanc jaunâtre de protoxyde d'antimoine ou d'oxyde intermédiaire; cette auréole apparaît au microscope ou à la loupe comme formée d'une multitude de petits cristaux.

Dans la flamme d'oxydation, les combinaisons d'antimoine se volatilisent presque entièrement, en donnant le même enduit blanc jaunâtre. Dans les deux cas, la flamme prend une coloration bleu verdâtre particulière.

Chauffées au chalumeau avec du borax ou du sel de phosphore, les combinaisons d'antimoine donnent un verre transparent, jaune à chaud, incolore à froid ; cette perle, chauffée dans la flamme réductrice, perd de sa transparence et noircit par suite de la production d'antimoine métallique.

Chauffées dans un creuset de porcelaine avec du carbonate ou du nitrate de potasse, toutes les combinaisons d'antimoine donnent de l'antimoniate de potasse soluble dans la potasse.

Caractères des combinaisons antimonieuses par voie humide.— Les solutions antimonieuses acides sont décomposées par l'eau, avec production d'un sous-sel qui apparaît sous la forme d'un précipité blanc, soluble dans l'acide tartrique et l'acide citrique.

Les *alcalis* y donnent un précipité blanc d'hydrate méta-antimonique soluble dans un excès de réactif, à moins que la précipitation n'ait été faite au moyen de l'*ammoniaque*.

Les *carbonates alcalins* déterminent la formation du même précipité, insoluble dans un excès de précipitant; il se produit en même temps un dégagement d'acide carbonique.

L'*hydrogène sulfuré* précipite incomplètement les solutions neutres des sels d'antimoine; il ne les précipite pas ou au moins pas entièrement des solutions alcalines; mais si les liquides sont acides, et si l'acide libre (acide minéral) n'est pas en trop grande quantité, l'antimoine est complètement précipité à l'état de protosulfure Sb^2S^3 amorphe, rouge orangé. La potasse et les sulfures alcalins, surtout avec excès de soufre, dissolvent facilement ce sulfure; l'ammoniaque l'attaque peu. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout avec dégagement d'H^2S.

L'*infusion de noix de Galles* produit, dans les solutions des sels antimonieux, un précipité blanc jaunâtre volumineux.

Le *chlorure d'or* est réduit lentement par les solutions de sels antimonieux; à chaud, la réduction est plus rapide, et de l'or se sépare.

De l'*azotate d'argent* ajouté à la dissolution d'un sel antimonieux dans une lessive de potasse ou de soude, donne,

en même temps que le précipité brun gris d'oxyde d'argent, de l'oxydule d'argent noir. De l'ammoniaque versé en excès dissout l'oxyde, mais le sousoxyde reste non dissous (H. Rose).

Une *lame de zinc* précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire, pourvu qu'elles ne renferment pas de l'acide nitrique libre.

Si l'on verse quelques gouttes d'une dissolution d'antimoine contenant un peu d'acide chlorhydrique libre dans une petite capsule de platine, et si l'on met dans le liquide de petits morceaux de zinc, il se dépose de l'antimoine en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Les parties du platine, en contact avec le liquide, se colorent en brun ou en noir, par suite de cette réduction, même avec des solutions très étendues. L'acide chlorhydrique à froid n'enlève pas la tache que fait disparaître l'acide nitrique à chaud.

Le *cuivre* peut déceler de très petites quantités d'antimoine ; chauffé avec une solution antimonieuse même très étendue, acidulée d'acide chlorhydrique, le cuivre se recouvre d'une couche violacée d'antimoniure de cuivre ; cette couche se distingue de celle que produit une solution arsénieuse, par l'absence de sublimé, lorsqu'on la chauffe dans un tube. Traitée par une solution alcaline de permanganate de potasse, la couche d'antimoniure disparaît en donnant de l'antimoniate de potasse.

Caractères des combinaisons antimoniques par voie humide.— Les dissolutions alcalines d'acide antimonique sont précipitées par les acides, même par l'anhydride carbonique. Le précipité se redissout facilement dans les acides nitrique et sulfurique.

Les antimoniates alcalins en solution ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure d'ammonium, tandis qu'en solution acide, ils donnent immédiatement un

précipité orangé, plus pâle que celui fourni par les combinaisons antimonieuses.

Le *chlorure d'or* n'est pas réduit par les solutions antimoniques.

Le *nitrate d'argent* y donne un précipité soluble dans l'ammoniaque. En faisant bouillir l'acide antimonique avec de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, il se dépose de l'acide qui, en se dissolvant dans l'acide iodhydrique formé, colore la liqueur en brun.

2° Dosage et séparation de l'antimoine.

Dosage volumétrique.— 1° M. Schneider a proposé une méthode volumétrique convenable et facile pour doser l'antimoine. Cette méthode repose sur le fait suivant : En faisant bouillir le sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage trois molécules d'acide sulfhydrique pour une molécule de sulfure. Si donc on détermine la quantité d'acide sulfhydrique, on pourra en détruire la proportion d'antimoine du sulfure.

On opère dans l'appareil dont Bunsen fait usage dans les recherches iodométriques. On reçoit l'hydrogène sulfuré dans un ballon contenant de l'ammoniaque, et quand la dissolution du sulfure est opérée complètement, on arrête l'ébullition et on étend la liqueur du ballon avec de l'eau bouillie, de manière à en faire un litre: on mesure 1/5 de cette dissolution, et, après y avoir introduit une bande de papier de tournesol, on verse de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il se produise une faible réaction acide, puis on ajoute de l'amidon et on procède au titrage au moyen d'une solution titrée d'iode. La quantité de cette dernière indique la quantité de H^2S dégagée, et par conséquent celle

de l'antimoine (381 d'iode libre correspondent à 122 d'antimoine).

2° Cette méthode est basée sur ce que les combinaisons antimonieuses, dans une dissolution alcaline, sont changées en dissolutions antimoniques par une solution titrée.

On opère de la façon suivante. On dissout dans 10 c.c. d'eau et d'acide tartrique un poids de substance renfermant à peu près 0 gr. 1 d'oxyde d'antimoine. On ajoute ensuite du carbonate de soude pour que le liquide soit à peu près neutre.

On verse alors 20 c.c. d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée à froid, puis de l'empoi d'amidon. On laisse tomber goutte à goutte la dissolution titrée d'iode, jusqu'à ce que la couleur bleue persiste par l'agitation.

3° Cette troisième méthode, due à Kessler, est fondée sur la réaction suivante : Quand on traite l'oxyde d'antimoine dans une dissolution chlorhydrique par une dissolution titrée de chromate de potasse, il se change en acide antimonique ; il suffit donc de déterminer, avec une solution de protochlorure de fer, l'excès de chromate non décomposé, pour connaître, par différence, la quantité de chromate entré en réaction et par conséquent la quantité d'antimoine.

On substitue au chromate de potasse le permanganate de la même base.

4° On peut doser volumétriquement l'antimoine à l'état d'acide antimonique, en partant de l'action qu'exerce le chlorure stanneux sur sa solution chlorhydrique (réduction à l'état de trichlorure d'antimoine)

$$SbCl^5 + SnCl^2 = SnCl^4 + SbCl^3$$

Si donc on fait usage d'une solution titrée de protochlorure d'étain, on conçoit que le titre de cette solution, avant et après la réaction, indiquera la quantité d'antimoine existant à l'état d'acide antimonique (Kessler).

Dosage quantitatif.— Ce dosage présente d'assez grandes difficultés. On précipite presque toujours l'antimoine à l'état de sulfure dont on détermine la composition. Si la combinaison d'antimoine est insoluble, on la dissout dans l'eau régale contenant un grand excès d'acide chlorhydrique, puis on étend d'eau, en ajoutant de l'acide tartrique pour empêcher la précipitation et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; on a un précipité de sulfure d'antimoine, on le laisse rassembler, on le recueille sur un filtre taré et on le pèse après l'avoir desséché à 100°.

Si l'on avait affaire à une solution alcaline d'antimoine, on en précipiterait de même l'antimoine à l'état de sulfure, en saturant la liqueur par de l'hydrogène sulfuré et ajoutant de l'acide chlorhydrique pour décomposer le sulfo-antimoniate produit (Dictionnaire de Wurtz).

Le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré renferme presque toujours un peu d'eau ; de plus, il peut aussi contenir du soufre par suite des réductions.

Il ne faut donc pas négliger de soumettre le sulfure d'antimoine à un essai préalable. On en chauffe une petite portion avec de l'acide chlorhydrique concentré, si elle se dissout :

A. complètement et sans trouble, c'est qu'il n'y a que Sb^2S^3 ;

B. s'il se dépose du soufre, c'est qu'il y en a dans le précipité à l'état de mélange.

Dans le cas A. (pour éliminer l'eau contenue dans le précipité chauffé à 100°), on pèse le précipité dans une petite nacelle de porcelaine, on l'introduit dans un tube de porcelaine suffisamment large, on fait passer lentement un courant d'anhydride carbonique sec, on chauffe la nacelle avec précaution jusqu'à ce que le précipité, d'abord de couleur orangé, soit devenu noir. On laisse refroidir dans le courant

d'anhydride carbonique, on pèse, la différence de poids donne la quantité d'eau.

Dans le cas B on opère comme précédemment, seulement on chauffe plus fort, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de soufre. Celui-ci étant complètement éliminé, il ne reste plus, comme résidu, que du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 pur.

On peut doser directement l'antimoine métallique, en réduisant par l'hydrogène un poids connu de sulfure d'antimoine.

Suivant Bunsen, il est préférable de transformer le sulfure d'antimoine en oxyde intermédiaire Sb^2O^4; ou bien de calciner le précipité de sulfure dans 30 ou 40 fois son poids d'oxyde de mercure, jusqu'à ce que le creuset dans lequel se fait l'opération ne change plus de poids.

Si le sulfure d'antimoine renferme beaucoup de soufre, on enlève la majeure partie de ce soufre au moyen du sulfure de carbone.

Si l'antimoine est à l'état d'oxyde Sb^2O^3, on peut déterminer son poids en traitant la solution, additionnée d'acide chlorhydrique, par du chlorure d'or en solution. La quantité d'or réduite donne celle de l'antimoine contenu à l'état d'oxyde

$$3\,SbCl^3 + 2\,AuCl^3 = 3\,SbCl^5 + 2\,Au.$$

(Levol, *Annales de Chimie et de Physique.*)

Séparation de l'antimoine. — L'antimoine étant précipité de ses solutions acides par l'hydrogène sulfuré et son sulfure étant soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il est assez aisé de le séparer de tous les métaux qui ne sont pas dans ce cas. Ceux qui appartiennent au même groupe sont: l'or, le platine, l'étain, l'arsenic, le sélénium et le tellure. Le cas le plus fréquent est celui où l'on a à séparer l'antimoine de l'étain et de l'arsenic; cette séparation, surtout celle de l'antimoine et de l'étain, présente d'assez grandes difficultés.

Antimoine et étain. — 1° On dissout l'alliage ou la combinaison renfermant les deux métaux dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique ; on plonge dans la solution une lame d'étain pur, et on fait bouillir jusqu'à ce que l'antimoine soit précipité à l'état d'une poudre noire ; on le recueille sur un filtre, on le sèche à 100° et on le pèse. Si l'on veut connaître en même temps le poids de l'étain, on opère sur une nouvelle portion de la substance à analyser et on précipite les deux métaux par le zinc. Du poids total de l'antimoine et de l'étain, on retranche le poids de l'antimoine précédemment trouvé (Gay-Lussac).

2° On dissout l'alliage au moyen de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute par petites portions du chlorate de potasse ; on plonge dans la dissolution une lame de zinc pur qui précipite les deux métaux ; on recueille le précipité obtenu, on le traite par l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir ; tout l'étain se dissout, tandis que l'antimoine reste à l'état de poudre que l'on recueille sur un filtre et qu'on pèse après l'avoir lavée et séchée à 100° (Levol).

Si l'étain et l'antimoine sont à l'état de sulfures, on peut opérer de la même façon, c'est-à-dire dissoudre ces sulfures dans l'acide chlorhydrique avec l'aide du chlorate de potasse.

3° On peut aussi, après avoir dissous l'alliage comme précédemment, faire bouillir la dissolution avec une lame de fer qui ne précipite pas l'étain, mais qui précipite l'antimoine sous forme de poudre.

4° On attaque l'alliage par l'acide nitrique concentré ; il se produit des acides stannique et antimonique. On traite, après une légère calcination, par l'hydrate de soude dans un creuset d'argent ; après que la masse a été maintenue en fusion pendant quelque temps, on la laisse refroidir ; on la reprend par l'eau, l'antimoniate de soude très peu soluble

se dépose, tandis que le stannate de soude se dissout très bien en entraînant un peu d'antimoniate. En ajoutant à cette solution la moitié environ de son volume d'alcool, on en précipite tout l'antimoniate, tandis que le stannate reste dissous. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide tartrique, et on précipite l'antimoine à l'état de sulfure (Dict. de Wurtz).

Antimoine et arsenic. — On dissout l'alliage dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique ou de chlorate de potasse, on précipite l'antimoine et l'arsenic par le zinc, et l'on reprend le précipité métallique par de l'acide azotique qui transforme l'arsenic en acide arsénique très soluble et l'antimoine en oxyde intermédiaire insoluble qu'on transforme ensuite en sulfure pour le peser.

Dans le cas ou l'arsenic ou l'antimoine sont à l'état de sulfures, on peut les séparer au moyen du carbonate de soude mélangé avec du salpêtre ; l'arsenic se dissout à l'état d'arséniate et l'antimoine reste à l'état d'antimoniate à peu près insoluble.

CHAPITRE VI.

TOXICOLOGIE.

Recherche de l'antimoine dans un cas d'empoisonnement.

Nous ne parlerons que de l'émétique, car il est le seul des composés antimoniaux qui donne lieu à de nombreux empoisonnements.

Le foie et la rate étant les organes où ce composé se fixe, c'est là surtout qu'on devra le rechercher, à moins qu'on ne puisse examiner les liquides du tube digestif, ce qui n'est pas possible si l'on arrive trop tard.

Plusieurs procédés ont été mis en usage pour la recherche de l'antimoine dans les empoisonnements : le procédé de *Marsh*, le procédé de *Flandin* et *Danger*, le procédé de *Naquet* et la méthode de *Reimsk*.

Ici, comme dans la recherche des poisons minéraux en général, il faut détruire les matières organiques avec lesquelles la substance toxique se trouve mélangée, sinon les réactions chimiques seraient complètement masquées

Dans le cas de l'antimoine, on peut employer pour isoler le poison des matières organiques, l'un des deux procédés suivants :

1° On mélange à froid: 25 gr. nitrate de soude, 39 gr. acide sulfurique et 100 gr. chair; on chauffe le tout, puis on évapore à siccité; quand la carbonisation est complète, on pulvérise le charbon obtenu et on le fait bouillir avec une dissolution d'acide tartrique. L'antimoniate de soude qui se trouvait dans le résidu se transforme en tartrate double de

soude et d'antimoine, soluble dans l'eau ; on filtre et on a une liqueur prête à être introduite dans l'appareil de Marsh.

2° On chauffe pendant six heures sur un bain de sable, mais sans faire bouillir, un mélange de la matière suspecte avec la moitié de son poids d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition, puis on ajoute 15 à 16 gr. de chlorate de potasse pour 100 gr. de matières, en ayant soin de faire durer cette opération une demi-heure. On filtre : il reste sur le papier une substance résinoïde (matière grasse par exemple), qu'on lave à l'eau distillée, après quoi on réunit les eaux de lavage à la liqueur ; l'opération peut alors se continuer de deux façons :

1° — On plonge dans la liqueur une lame d'étain décapée. Si l'antimoine est abondant, l'étain se recouvre d'une couche noire, si la quantité d'antimoine est faible, on aperçoit à peine quelques points noirâtres. On retire l'étain et on le dissout à froid avec une quantité sufffsante d'acide chlorhydrique ; si, après plusieurs heures, on voit encore nager quelques particules noires dans la liqueur, on les dissout à l'aide de quelques gouttes d'eau régale.

2° — On sature la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré pur, et on l'abandonne au repos, il s'est formé un précipité ; on décante le liquide surnageant et on lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; on le dessèche dans une petite capsule de porcelaine, et on le dissout dans de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale. La solution évaporée au B. M. est dissoute dans quelques centimètres cubes d'eau distillée, filtrée, et sert aux diverses réactions caractéristiques du chlorure d'antimoine.

Méthode de Marsh. — Basée sur la propriété que possèdent les composés antimoniés solubles d'être réduits par l'hydrogène naissant, et d'être transformés par lui en eau et en hydrogène antimonié. L'hydrogène antimonié brûle avec une

flamme caractéristique, en répandant des fumées d'oxyde d'antimoine ; de plus, ce gaz se décompose à une haute température en ses deux éléments constituants ; il brûle à l'air en donnant naissance à de l'eau et à de l'anhydride antimonieux ; mais si l'oxygène est insuffisant, comme cela a toujours lieu au milieu de la flamme, il se produit de l'eau et de l'antimoine, il en résulte que lorsqu'on coupe la flamme de ce gaz avec un corps froid, on obtient une tache miroitante d'antimoine.

L'appareil original de Marsh consiste en un tube de verre large recourbé en syphon et ouvert à ses deux extrémités. La branche la plus courte est munie d'un robinet et terminée par un tube effilé. Une lame de zinc est suspendue dans la petite branche à quelques centimètres au-dessus de la courbure. Le liquide antimonial, mêlé à de l'acide sulfurique, est alors introduit dans la branche la plus longue. Il se dégage de l'hydrogène qui s'accumule dans la branche courte et qui refoule les liquides dans la branche longue. En ouvrant le robinet, on peut enflammer le gaz et constater ses propriétés.

Chevalier et Orfila changèrent les dispositions de cet appareil qui fut complètement modifié par l'Académie des Sciences.

Cet appareil ainsi modifié, se compose :

1° D'un flacon producteur d'hydrogène pur ;

2° D'un tube recourbé portant une boule ;

3° D'un tube plus large contenant de l'amiante destiné à retenir les globules ;

4° D'un tube de petit décimètre, qu'on chauffe au rouge sur une longueur d'un décimètre environ.

Le liquide préparé comme nous l'avons indiqué plus haut étant introduit dans le flacon producteur d'hydrogène, le gaz commence à se dégager. Dans les deux premiers tubes,

il se débarrasse de toutes les portions du liquide qu'il pourrait avoir entraînées, puis il traverse la partie du troisième tube chauffée. La majeure partie de l'hydrogène antimonié se décompose et l'antimoine vient former un anneau miroitant sur la partie froide du tube; enfin, la faible quantité du gaz qui a échappé à la décomposition vient brûler à l'extrémité du tube effilé et permet d'obtenir des taches sur une capsule.

Les taches ainsi obtenues pouvant se confondre avec les taches arsénicales, on doit leur faire subir quelques essais pour s'assurer qu'elles sont bien antimoniales :

1° Les taches d'antimoine sont noires, surtout près des bords, celles d'arsenic sont brunes.

2° Les anneaux d'antimoine obtenus dans le tube sont à peu près fixes, tandis que ceux d'arsenic peuvent se volatiliser d'un bout de tube à l'autre, si l'on a soin d'entretenir un courant d'hydrogène.

3° Les taches antimoniales résistent à l'action dissolvante d'une solution d'hypochlorite de chaux au vingtième et conservent leur éclat métallique. Les taches arsénicales, au contraire, se dissolvent instantanément dans ce liquide.

4° Les taches antimoniales, traitées par l'acide nitrique concentré, laissent un résidu d'oxyde intermédiaire insoluble dans l'eau ; les taches arsénicales, soumises à un traitement semblable se dissolvent. Si l'on évapore la liqueur à siccité, il reste un résidu d'acide arsénique très soluble dans l'eau et dont la dissolution aqueuse est précipitée en *rouge-brique* par le *nitrate d'argent ammoniacal*.

5° Si l'on dépose sur une des taches du sulfhydrate d'ammoniaque, le métalloïde de sulfure, on distingue le sulfure d'antimoine du sulfure d'arsenic par sa facile solubilité dans l'acide chlorhydrique et en ce qu'il affecte la couleur rouge et non la couleur jaune-clair.

6° Lorsqu'on chauffe les anneaux dans un courant d'hydrogène sulfuré, les anneaux d'arsenic se colorent en jaune par la production du sulfure ; les anneaux d'antimoine se colorent en jaune orangé ou en noir. Les premiers, chauffés dans un courant de gaz chlorhydrique, restent inaltérés, tandis que les anneaux de sulfure d'antimoine disparaissent facilement en se transformant en chlorure volatil.

Ces caractères étant donnés, on doit encore, lorsque l'on emploie l'appareil de Marsh, dans les recherches chimico-légales, prendre quelques précautions ; c'est ainsi qu'il est indispensable, à côté de l'appareil où l'on traite les substances, d'en avoir un autre où l'on n'a mis que les réactifs nécessaires au dégagement de l'hydrogène : on voit ainsi si l'on n'obtient pas de taches avec ce second appareil ; on est alors sûr que l'antimoine ne provient pas des réactifs.

Les morceaux de zinc que l'on emploie pour préparer l'hydrogène peuvent être arsénicaux ou antimoniaux en un point et ne pas l'être à un autre ; il est beaucoup plus sûr d'employer (pour préparer l'hydrogène) le procédé indiqué par M. Naquet (Chimie légale, p. 29), *au moyen d'un amalgame de sodium et de mercure bien pur*.

Méthode de Reimsh — Cette méthode peut être appliquée avantageusement à la recherche de l'antimoine.

Si l'on a affaire à un liquide, il suffit de l'aciduler avec un huitième de son volume d'acide chlorhydrique et le faire bouillir ; s'il s'agit d'un tissu solide, il faut le couper en très petits morceaux, et le maintenir quelque temps à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique étendu de 5 à 7 parties d'eau.

Dans le liquide ainsi acidulé et bouillant, on plonge une lame de cuivre décapée, si le cuivre se colore en gris métallique., on doit en introduire de nouveau jusqu'à ce que la

dernière lame ajoutée ne présente plus aucune altération sensible de couleur. On retire alors les lames de cuivre recouvertes de leur enduit, on les lave et on les sèche entre plusieurs doubles de papier Joseph. Le dépôt présente un éclat métallique très marqué avec une couleur violette. Lorsqu'on chauffe une feuille de cuivre enduite d'antimoine dans un tube à réduction, il ne se forme aucun sublimé ou bien s'il s'en forme un, il est très petit et n'a rien de cristallin, de plus il n'est pas volatil.

Dans les mêmes circonstances, l'arsenic donne un sublimé d'anhydride arsénieux qui apparaît à la loupe sous une forme octaédrique.

Chauffé dans une solution faible et légèrement alcaline de permanganate de potasse, le dépôt d'antimoine se détache du cuivre, tandis que le permanganate perd sa couleur. Il se produit en même temps un précipité d'hydrate manganique.

Appareil de Flandin et Danger. — Cet appareil est une modification de celui de Marsh. Il se compose de deux pièces :

1° Un flacon à large goulot traversé par deux tubes, l'un droit à entonnoir et terminé en pointe à sa partie inférieure, l'autre très petit ouvert à ses deux extrémités, servant au dégagement du gaz.

2° Un condensateur dans lequel entre un réfrigérent qui le ferme en haut ; ce condensateur se termine inférieurement par un cône dont le sommet est ouvert sur un de ses côtés ; il porte inférieurement un tube latéral dans lequel s'engage un second tube coudé, lequel reçoit le petit tube à dégagement.

On fait fonctionner l'appareil ; s'il se dégage de l'hydrogène antimonié, celui-ci donne naissance en brûlant à de l'eau et à de l'oxyde intermédiaire, qui reste en totalité dans

le tube à combustion. Si le gaz qui brûle renferme de l'hydrogène arsénié, celui-ci en brûlant produit de l'eau et de l'anhydride arsénieux, qui est entraîné par l'eau qui vient se condenser. On fera subir à l'antimoine et à l'arsenic les réactions qui les caractérisent.

Appareil de M. Naquet. — Flandin et Danger, dans leur appareil, n'ont pas tout-à-fait atteint le but qu'ils se proposaient, c'est-à-dire la séparation complète de l'arsenic et de l'antimoine; c'est ce à quoi est arrivé M. Naquet, avec un appareil un peu différent et ainsi composé :

Un flacon à deux tubulures communique par un tube coudé avec un tube droit plus large contenant de l'amiante; à la suite de ce tube se trouve un tube de Liebig plein d'une dissolution de nitrate d'argent. Le dégagement gazeux se fait au moyen de l'amalgame de sodium et de mercure.

L'appareil disposé, on introduit la liqueur suspecte légèrement acide. Le courant gazeux se produit aussitôt, et si la matière suspecte renferme de l'arsenic ou de l'antimoine, il se forme des hydrogènes arsénié ou antimonié, lesquels en présence du nitrate d'argent se décomposent: l'un précipite de l'argent et laisse de l'acide arsénique dans la liqueur

$$AsH^3+8\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O\Big)+4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)\,4Ag^2+8\left(\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big)+As'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

l'autre donne lieu à un dépôt d'antimoniure d'argent insoluble

$$SbH^3+\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O\Big)^3=SbAg^3+\left(\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big)^3$$

Lorsque l'opération a duré plusieurs heures, on verse le contenu du tube de Liebig sur un filtre et on lave bien le précipité. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'acide chlorhydrique, on sépare de nouveau par le filtre le précipité

que l'on obtient ; on le lave et on réunit les eaux de lavage à la liqueur que l'on introduit dans l'appareil de Marsh, pour y rechercher l'arsenic.

Le précipité d'antimoniure d'argent est calciné dans un creuset avec un mélange de carbonate et d'azotate de potasse ; on laisse refroidir, on traite la masse par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur acide filtrée ne laisse plus de résidu appréciable. On fait passer, au travers de cette solution, du gaz anhydride sulfureux jusqu'à ce qu'elle en conserve l'odeur ; on la fait bouillir pour chasser l'excès d'anhydride sulfureux, et on l'introduit dans l'appareil de Marsh pour y rechercher l'antimoine.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PREPARATIONS

Iodure d'Antimoine.

Oxyiodure d'Antimoine.

Iodure double d'Antimoine et de Potassium.

Oxalate de Potasse et d'Antimoine.

Sel de Schlippe.

Poudre d'Algaroth.

Antimoine diaphorétique lavé.

Trichlorure d'Antimoine.